

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

René CLAVEL

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Ecole de Chimie de Mulhouse (Alsace).

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES NAPHTO-HYDROQUINONE-PHTALÉINES ET BENZÉINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Décembre 1910, devant la Commission d'examen :

MM. LÉO VIGNON	Président.
F. COUTURIER	} Examineurs.
L. MEUNIER	

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1910



Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(CHIMIE INDUSTRIELLE)

PAR

René CLAVEL

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Ecole de Chimie de Mulhouse (Alsace).

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES NAPITO-HYDROQUINONE-PHTALÉINES ET BENZÉINES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 Décembre 1910, devant la Commission d'examen :



MM. LÉO VIGNON *Président.*
F. COUTURIER . . . } *Examinateurs.*
L. MEUNIER . . . }

LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1910

UNIVERSITÉ DE LYON. — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, *, I. .

Correspondant de l'Institut.

Assesseur

M. VIGNON, *, I. .

Professeur honoraire

M. LAFON, *, I. .

Professeurs

MM. ANDRÉ, O. *, I. . *Astronomie approfondie.*

Correspondant de l'Institut et du Bureau des Longitudes.

BARBIER, O. *, I. . *Chimie générale.*

GOUY, *, I. . *Physique.*

Correspondant de l'Institut.

GÉRARD, *, I. . . *Botanique.*

DUBOIS, *, I. . *Physiologie générale et comparée.*

DEPÉRET, * I. . *Géologie.*

Correspondant de l'Institut.

KOEHLER, *, I. . *Zoologie.*

OFFRET, I. . *Minéralogie théorique et appliquée.*

VIGNON, *, I. . *Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.*

FLAMME, I. . *Mathématiques appliquées.*

X. *Mathématiques pures.*

LE VAVASSEUR, I. . *Calcul différentiel et intégral.*

Professeurs adjoints

MM. VAUTIER, I. . *Physique.*

RIGOLLOT, I. . *Physique industrielle.*

COUTURIER, I. . *Chimie appliquée.*

Professeur adjoint honoraire

M. AUTONNE, *, I. , Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées,
à Châteauroux.

Chargés de cours et Maîtres de conférences

MM. RICHE, I. . *Géologie.*

COUVREUR, I. . *Physiologie.*

RAY, I. . *Botanique.*

THOVERT. *Physique.*

VANEY, I. . *Zoologie.*

LOCQUIN. *Chimie générale.*

MERLIN, A. . *Astronomie.*

MEUNIER A. . *Technologie des industries chimiques*

CONTE, I. . *Zoologie appliquée et Zootechnie.*

BEAUVERIE, I. . *Botanique agricole.*

ROMAN, I. . *Géologie et minéralogie agricoles.*

CHIFFLOT, I. . *Géographie botanique.*

WIERNBERGER, A. . *Mathématiques générales.*

MAYET, I. . *Anthropologie.*

Secrétaire

M. BAYLE, I. .

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Témoignage d'une profonde affection

Le présent travail à été exécuté en grande partie au Laboratoire de l'Ecole de Chimie supérieure de Mulhouse (Alsace) et terminé dans les laboratoires du service de Chimie appliquée de l'Université de Lyon.

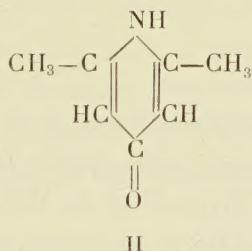
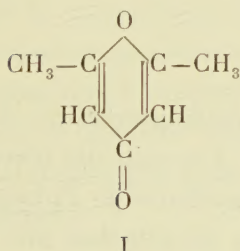
Qu'il me soit permis d'exprimer mes sincères remerciements aux Professeurs F. KEHRMANN et E. NOELTING de Mulhouse, à Monsieur le Professeur L. VIGNON, de l'Université de Lyon pour le bienveillant accueil qu'il m'a réservé.

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE
DES
NAPHTO - HYDROQUINONE - PHTALÉINES
ET BENZÉINES

I

PARTIE HISTORIQUE

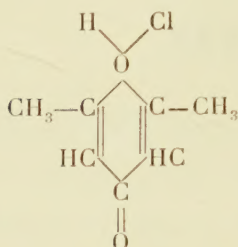
Par la communication de Collie et Ticklé¹, relative au diméthylpyrone (I) et au diméthylpyridone (II), l'intérêt des chimistes fut de nouveau aiguillé vers



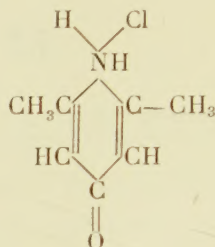
l'hypothèse de la tétravalence de l'oxygène. Les deux savants anglais avaient, en effet, remarqué que ces deux corps formaient avec différents acides des sels cristallisables qui ne sont compatibles qu'avec une

¹ *Chim. soc.*, 69, p. 1439.

constitution oxonium (form. III) analogue au sel d'ammonium (form. IV).

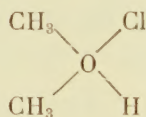


III



IV

On connaissait du reste déjà des combinaisons formées par addition d'acides à des substances constituées uniquement par du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène et, parmi des substances plus compliquées, par exemple le chlorhydrate de l'éther méthylique,



les chlorhydrates de la lutéoline, de la quercétine, de la fisétine, de la morine et d'autres¹. A la suite des travaux de Friedel² et de Würtz³ la tétravalence de l'oxygène fut admise en principe, mais sans lui attacher une importance particulière.

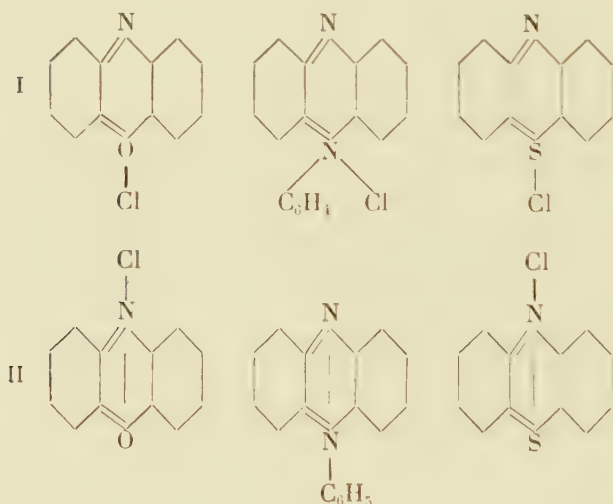
En comparant les propriétés physiques et chimiques des colorants suivants :

¹ Perkin, *Chim. soc.*, 69, p. 1439.

² *Bull. Soc. chim.*, 24, p. 166, 241.

³ Würtz, *Atom. théorie*.

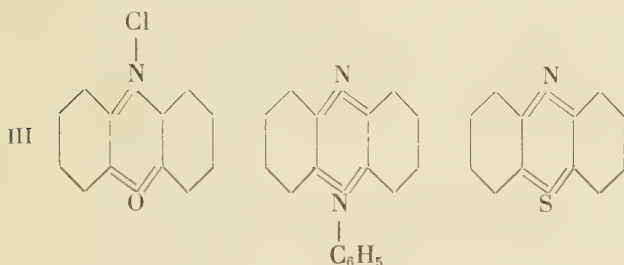
En 1892 déjà, Green¹⁻² avait fait une supposition analogue et était amené, par ses recherches sur la réoxydation des leuco-bases de diverses classes de colorants, à admettre la tétravalence de l'oxygène et du soufre. Ce fait est très remarquable, car à cette époque on donnait aux oxazines, aux thiazines et aux safranines des formules paraquinoïdiques. Green proposa d'abord deux séries de formules (I) et (II) pour lesquelles du reste il ne put donner des preuves convaincantes. Bien que la formule (II) de la safranine ne concordât pas avec les vues ordinaires sur la constitution, de ce corps, il crut pouvoir l'admettre par l'analogie avec l'oxazine et la thiazine. Pour celles-ci, il préféra la formule (II), vu que l'azote montre une basicité plus grande que l'oxygène et le soufre.



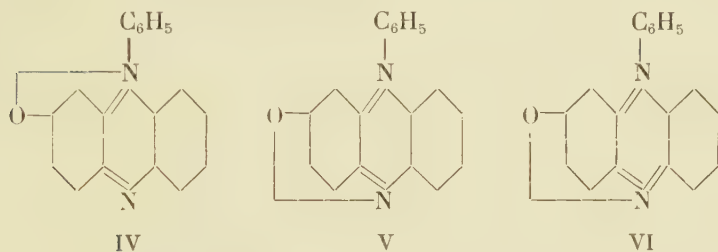
¹ *Proc. of the Chem. Soc.*, 195, 1892; 226, 1896.

² *Rev. gén. des mat*, col., I, 269, 1897.

Il admit en outre la possibilité d'une structure doublement orthoquinoidique (III).



Les formules ¹ (V) et (VI) expliquent parfaitement la formation et les propriétés des safranines et des rosindulines. Pour les rosindones et les safranones, Green préféra la para-anhydrisation à la constitution méta-anhydrique préconisée par Kehrman (IV).



Un an plus tard, Kehrman² mit en lumière les défauts des formules de Green ; l'année suivante Werner³ publia une communication dans les *Berichte* sur les sels carbothionium et carboxonium, en même temps que Kehrman⁴ exprimait l'opinion que les

¹ Ber. XXXII, 355, Green, 1899.

² Ber. XXXIII, 397, Kehrman, 1900.

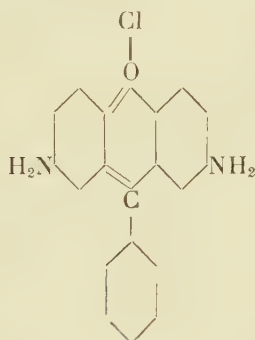
³ B. Ber. XXXIV, 3300, 1901.

⁴ L. Ann., 322, I, 1902.

montre ensuite que les sels de carboxonium préparés par Fosse et Werner doivent être considérés comme les substances mères des pyronines, des rosamines, et des phtaléines cycliques, que ces colorants ont des propriétés très semblables et enfin qu'il existe entre les azoxonium, les azothionium et les carboxonium une analogie très étroite.

Heumann¹ et Rey avaient obtenu la rosamine tétraméthylée par l'action de trichlorure de benzène sur le diméthyl méta-amido phénol.

L'étude de la rosamine² la plus simple obtenue par

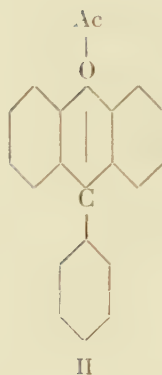
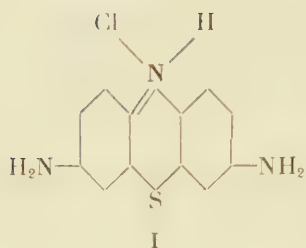


l'intermédiaire de son dérivé diacétylé, par condensation de deux molécules d'acétylmétaminophénol et d'une molécule de trichlorure de benzène, fournit un nouveau point de comparaison entre le violet de Lauth (I) et les sels de xanthoxonium préparés par Bünzly et Decker³ (II).

¹ B. Ber. XXII, 3001, 1889.

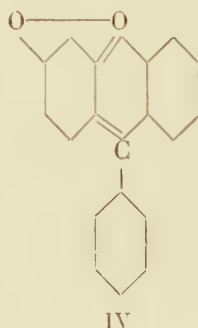
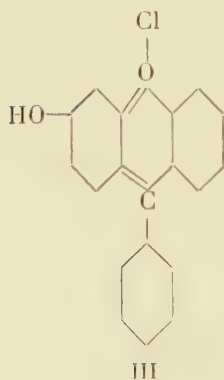
² B. Ber. XXXI, 3440, Kehrman et Dengler.

³ B. Ber. XXXVIII, 2931, 1904.



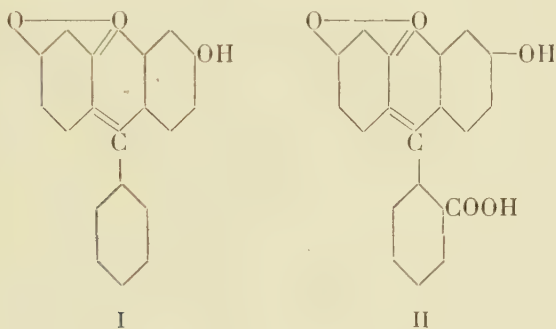
La basicité du phényl-xanthidrol, préparé par condensation de xanthone et de bromure de phénylmagnesium (d'après Grignard), est plus faible que celle de la rosamine diacétylée.

Dans la préparation du dérivé diacétylé, il se forme un produit secondaire en quantité assez considérable dont les propriétés basiques sont encore moins prononcées : l'aminooxyxanthonium. Dans ce corps, en remplaçant le dernier groupe amine par un (OH), on obtient un oxanthonium (III), dont la base doit avoir la constitution (IV).



Il est donc expérimentalement prouvé que la rosamine doit être considérée comme un diaminophényl-xanthonium, car Bünzly et Decker ont préparé le phényl-xanthonium d'après le même procédé que l'oxyphényl-xanthonium correspondant au phénylfluorone, qui était obtenu d'autre part par Kehrmann et Dengler à partir de la rosamine.

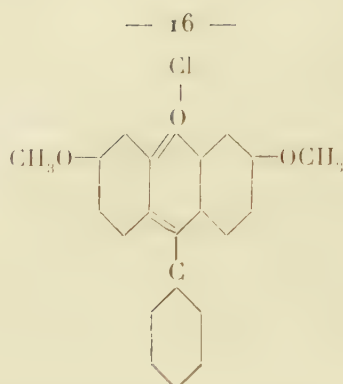
Si l'on remplace dans l'amino-oxy-xanthonium le groupe amino par un groupe hydroxyle, il résulte le corps suivant (I) :



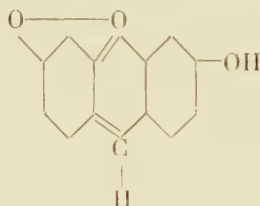
Doebner¹ l'avait déjà obtenu en 1878, mais évidemment à l'état très impur, par condensation de trichlorure de benzène et de résorcine. La grande analogie avec la fluorescéine (II) fait considérer cette dernière comme étant l'acide carboxylique de (I).

En étherifiant l'oxanthonium, Kehrmann et Dengler obtiennent le dérivé

¹ L. Ann., 217, p. 234.



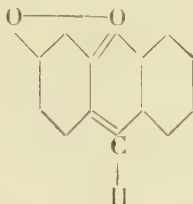
doué de propriétés fortement basiques. Pour ce corps aucune autre formule que celle ci-dessous ne paraît possible. En étherifiant de même la fluorescéine, Kehrmann et Scheunert¹ observent également un accroissement considérable de la basicité et concluent par conséquent à une structure analogue. Pour la nomenclature de ces corps ils acceptent la proposition de R. Möhlau² et Koch, qui avaient obtenu la substance-mère à l'état impur, il est vrai, par l'action de la formaldéhyde sur la résorcine et l'avaient appelée fluorone conformément aux idées admises à l'époque, et lui avaient donné une formule paraquinoïdique. Ce dérivé serait donc l'oxyfluorone



¹ B. Ber. XXXVII, 871, Kehrmann u. Dengler.

² B. Ber. XXVII, 2887, 1894.

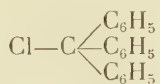
et le dérivé non hydroxylé, encore inconnu, la fluorone,



La phénylfluorone est le dérivé (I) et (II), représente la fluorescéine ou acide oxy-phényl-fluorone-carboxylique.

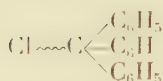
Avant de terminer cet exposé, notons encore l'essai de V. Baeyer¹ sur « l'Isomérisie dite de carbonium ». Dans sa communication sur la dibenzalacétone et sur le triphénylméthane, il émet l'hypothèse de valences « ionisables » et de valences « non ionisables ». Dans les dérivés du triphénylméthane les premières donnent naissance à la couleur.

Dans le chlorure de triphénylcarbinol, incolore dans les conditions ordinaires, il admet, entre le carbone fondamental et le chlore, une liaison ordinaire :

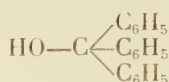


Dans ce même chlorure, ou le sulfate correspondant, quand ils sont dissous dans l'acide sulfureux ou sulfurique avec coloration orange, il admet au carbone une valence ionisable qu'il formule par un trait en zig-zag :

¹ B. Ber. XXXVIII, 569, 1905.



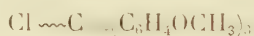
La rosaniline incolore est :



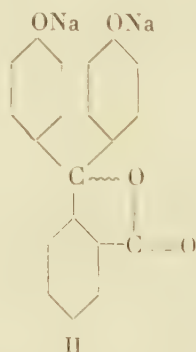
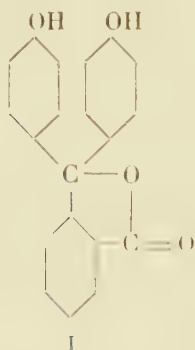
Les sels de rosaniline colorés sont :



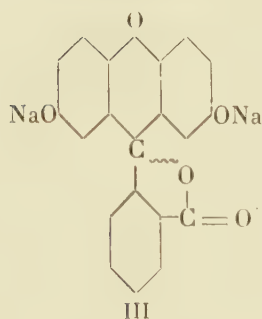
En augmentant la basicité des trois noyaux benzéniques, on facilite l'ionisation et ainsi le chlorure de trionicylcarbinol est fortement ionisé.



Il donne à la phénolphthaléine et son sel de sodium les formules suivantes :



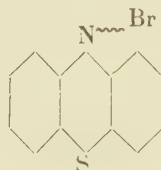
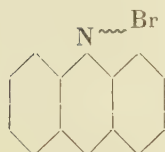
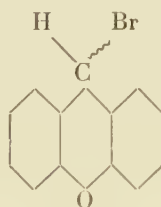
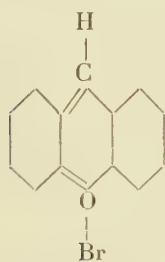
De même pour l'hydroquinonephthaléine (form. III).



D'après sa théorie, la phénolphtaléine prend la constitution (II), lorsque l'hydrogène du groupe hydroxyle est remplacé par du sodium. Le groupe lactone passe à l'état de sel interne comme dans la bétaine.

Nous voyons donc que V. Baeyer laisse la tétravalence de l'oxygène complètement de côté, de même qu'il ne fait pas intervenir dans la formule la nature quinoïdique de ces corps.

Il formule de cette façon, avec sa valence ionisée, non seulement les sels carboxonium, azoxonium et azothionium, mais encore les composés azonium.





Par contre, pour Kermann, la tétravalence de l'oxygène ou du soufre dans les sels oxonium et thionium, et la pentavalence de l'azote dans les sels azonium, sont inséparables d'une conception quinoïdique de ces corps. Dans son dernier travail il fournit contre la théorie de Ad. v. Baeyer d'excellentes raisons parmi lesquelles nous allons citer quelques-unes qui nous déterminent à admettre la constitution quinoïdique :

A. — Synthèses d'azoniums à partir d'une orthoquinone et d'une orthodiamine¹.

B. — Synthèses d'azononium à partir d'une orthoquinone et d'un ortho-aminophénol².

Les produits de condensations précédents possèdent les propriétés caractéristiques des orthoquinones :

a) La coloration ;

b) La faculté de certains atomes d'hydrogène d'être substitués par un radical d'amine ou d'autres radicaux³ ;

¹ B. Ber. XX, 1183, 1887.

² B. Ber. XXVIII, 355, 1895.

³ B. Ber. XXXVIII, 2952, 1905.

c) La formation de quinhydrones à l'état libre dans les quinones et dans les corps d'onium surtout à l'état de sels¹.

d) Dans les quinones et les composés azonium on a constaté des changements de position des doubles liaisons quinoïdiques, changements qui, pour les deux classes de corps, sont identiques et sont provoqués par les mêmes causes².

Vu les preuves que je viens d'énumérer, et en raison de ma conviction personnelle, j'ai donné dans la partie théorique et dans la partie expérimentale du présent travail, des formules orthoquinoïdes à tous les composés oniums. J'estime que les faits nouveaux contenus dans l'exposé qui suit constitueront une preuve de plus en faveur de la théorie de « l'oxonium ».

¹ B. Ber. XXX, 2620, 1897.

² B. Ber. XL, 613, 2078, 1907.

II

PARTIE THÉORIQUE

A. Phtaléine.

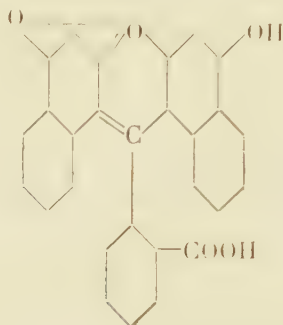
En comparant la fluorescéine préparée par Baeyer¹ en 1871 avec la naphthofluorescéine du brevet de Bayer² de 1891, on reconnaît aisément une grande analogie, mais aussi des changements que provoque le remplacement du noyau benzénique par le noyau naphthalénique.

Le premier colorant de ce groupe, préparé par Baeyer est un produit de condensation de 1 molécule d'anhydride phtalique avec 2 molécules de résorcine, qui donnent par perte spontanée d'1 molécule d'H²O la fluorescéine.

¹ Ber. IV, 558, 662, 1871; Ber. VIII, 146, 1875; L. *Ann.*, 183, p. 2, 1876; L. *Ann.*, 212, p. 347, 1882; Ber. XXI, 3376, 1888; R. Meyer et Oppelet; Ber. XXIV, 1412, 1891. R. Meyer; Ber. XXVIII, 428, 1895.

² Bayer, *D. R. P.*, 84990.

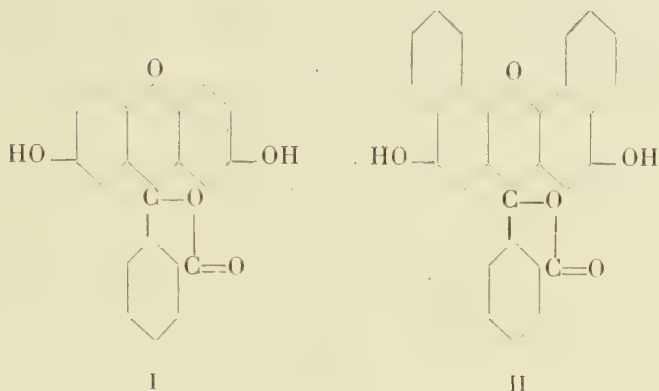
J'obtins ainsi des cristaux rouges de naphtofluorescéine qui a sans doute la formule ci-dessous :



La naphtofluorescéine donne avec les alcalis une solution rouge fuchsine douée de fluorescence jaune. Elle est insoluble dans l'eau, de même que dans le benzène. Elle est difficilement soluble dans l'éther, mais par contre très facilement dans l'alcool. Toutes ces solutions sont rouge orangé avec une forte fluorescence verte, surtout en présence d'une quantité suffisante d'acide. En bain de savon coupé, la soie se teint en rouge avec fluorescence jaunâtre. Malheureusement cette fluorescence ne trouva guère d'emploi dans la pratique, car le brevet pris en 1895, 10 février, tomba le 18 juin 1898.

Si nous comparons l'hydroquinone-fluorescéine préparée par Green et King¹ avec l' α -naphtohydroquinone-fluorescéine et ces deux corps avec le naphtorésorcine-fluorescéine, nous constatons des différences fondamentales dans leurs propriétés.

¹ Ber. XXXIX, 2370, 1906.



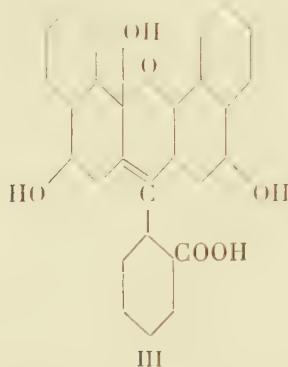
Le corps (I) donne, selon Kehrmann et Silzer¹, des sels oxoniums très instables, qui sont décomposés complètement par une petite quantité d'eau. La solution alcaline, qui est violette, est rapidement décomposé par un excès d'alcali. Les sels qu'elle forme avec les acides sont orangés, ne possèdent aucune fluorescence et ont une saveur amère.

Les teintures sont rouge orangé.

Le corps (II) est complètement insoluble dans l'eau, de même que les acides minéraux dilués, et dans l'alcool. Le benzène donne une solution orangée avec une fluorescence vert jaune. Les alcalis concentrés le dissolvent en donnant une solution d'un violet bleuté très intense. Les cristaux sont rouges grenat sans fluorescence, leur solution dans H_2SO_4 concentré est rouge carmin avec une vive fluorescence orangée. Je ne pus teindre la soie qu'en solution de chloroforme; elle prit une

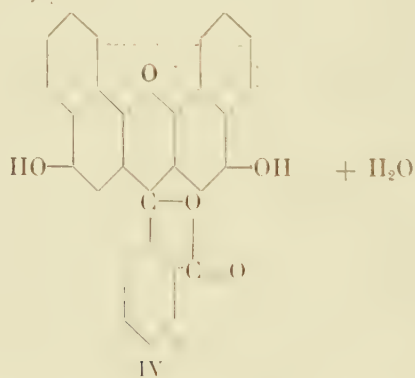
¹ L. Ann., 372, p. 298, 301.

teinte rouge et une légère fluorescence jaune. Mieux encore vaut la formule (III).



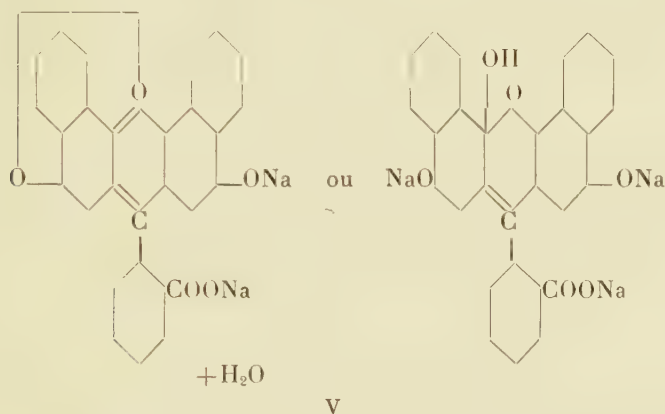
La formule de constitution de l' α -naphtohydroquinonephthaléine n'est pas établie avec certitude. D'après l'analyse, elle se forme par condensation de 1 molécule d'anhydride phthalique avec 2 molécules d' α -naphtohydroquinone, avec élimination d'une seule molécule d'eau.

La formule (IV)

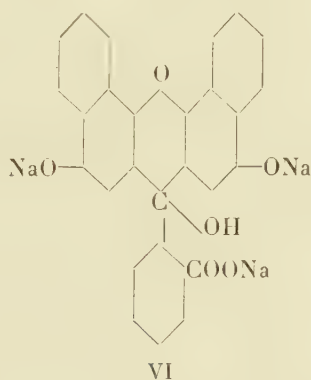


est peu probable, car un corps de cette constitution ne devrait pas être rouge foncé; la formule (III) quino-

lique me paraît plus vraisemblable, mais la formule (IV) anhydride + H_2O est également plausible. Le sel sodique bleu est peut-être (Form. V).

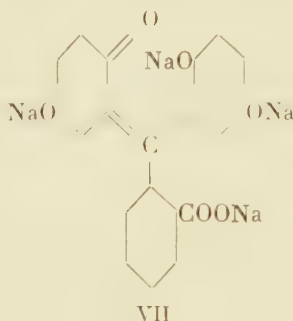


Quant au sel sodique incolore qu'on obtient en chauffant pendant quelque temps la solution alcaline alcoolique, il pourrait être (Form. VI).



Je m'abstiens de parler d'une formule (VII) donnée par v. Baeyer en sel trisodique de l'hydroquinone-phthaléine, car comme le fait remarquer Kehrman à

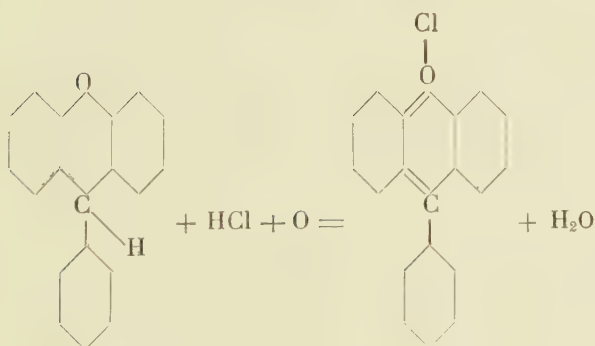
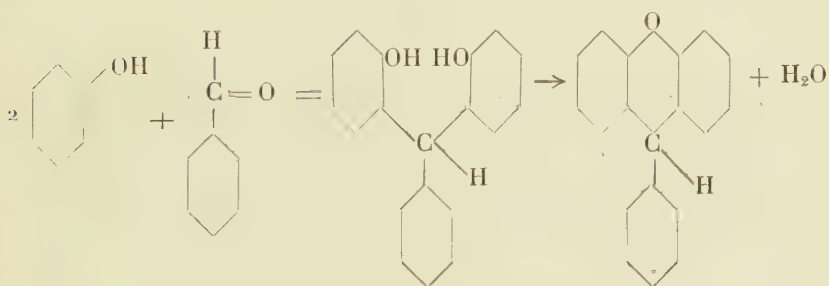
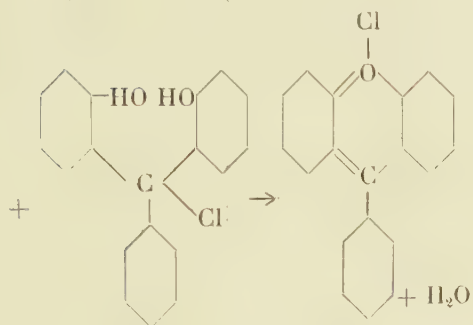
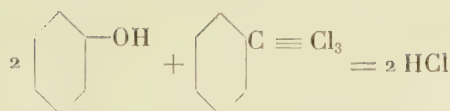
propos de la diméthyltoluhydroquinonephtaléine, les faits prouvent que les solutions alcalines incolores des phtaléines sont transformées par les halogènes d'alcools en éthers, sans que le cycle soit scindé.



L'hypothèse de v. Baeyer, qui prétend que les solutions alcalines violettes, phtaléines formées avant les solutions incolores, prennent naissance par scission du cycle, est donc à rejeter.

B. Benzéine.

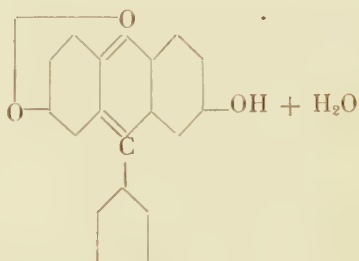
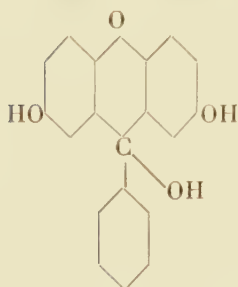
Les benzéines des phénols se préparent, d'une part, par l'action du trichlorure de benzyle sur 2 molécules de phénols, et, d'autre part, par action de la benzaldéhyde sur 2 molécules de phénol et oxydation ultérieure du leucodérivé.



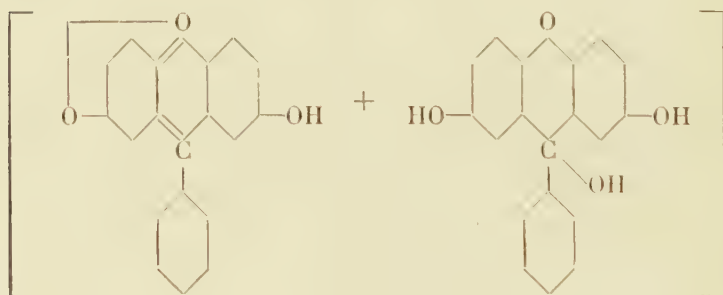
La benzéine de l'hydroquinone a été préparée, d'une

part, par Kehrman et Silzer¹; d'autre part, par v. Baeyer².

Le chlorhydrate de cette benzéine est rouge; la base existe sous deux modifications : l'une colorée, l'autre incolore. La base incolore est évidemment le carbinol,

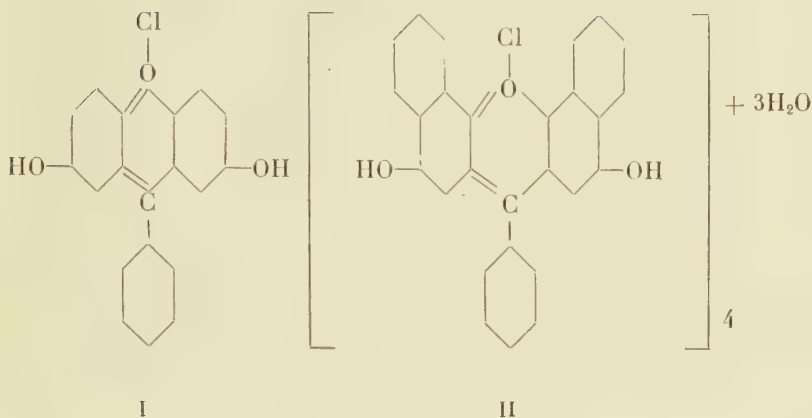


quant à la base colorée, elle pourrait bien être un anhydride + 1 molécule H_2O ou au moins une espèce de quinhydrone, combinaison d'1 molécule de la base anhydride colorée avec 1 molécule de la base incolore.



¹ L. Ann., 372, p. 301, 339.

² L. Ann., 372, p. 80.



En préparant les naphthobenzéines, je m'aperçus de la coïncidence remarquable de couleur entre ces deux corps et les correspondants des hydroquinones-benzéines.

La réaction du trichlorure de benzyle sur l' α -naphtho-hydroquinone ne donne pas de très bons rendements; il est plus avantageux d'employer le second procédé. Dans ce cas, l'oxydation du leucodérivé a déjà lieu partiellement pendant la condensation, on l'achève par le perchlorure de fer.

Le chlorhydrate d'hydroquinone-benzéine (I) est soluble dans l'eau avec une couleur rouge, mais subit une hydrolyse partielle. La solution dans l'acide sulfurique concentré est rouge orangé avec une fluorescence à peine visible et devient un peu plus foncée par addition d'eau. Le chlorhydrate de naphtho-hydroquinone-benzéine est peu soluble dans l'eau chaude, et à froid il se précipite complètement. D'après l'analyse il contient de l'eau, ainsi que je l'ai montré dans la partie expéri-

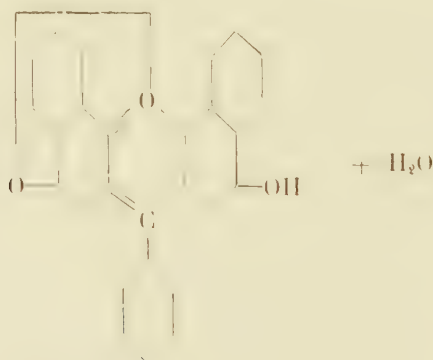
mentale. La formule répondant le mieux aux analyses est (II).

L'acide sulfurique concentré donne une solution rouge accompagnée de fluorescence jaune ; en diluant, il se précipite à la longue un produit carmin qui se redissout à chaud. La solubilité de l' α -naphtohydroquinone-benzéine, dans les dissolvants ordinaires est infiniment moindre que celle de l'hydroquinonebenzéine. Ce fait est du reste général pour toutes les naphtho-benzéines que j'ai préparées ; cela doit tenir probablement au poids moléculaire, qui est plus élevé que pour l'hydroquinonebenzéine.

(I) Teint la soie en orangé.

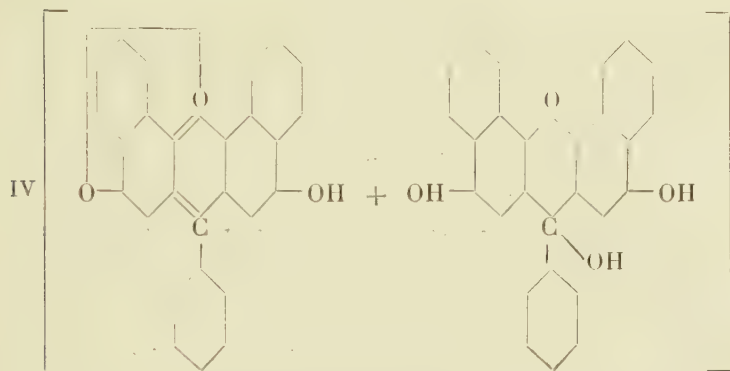
(II) Teint la soie en rose.

Tandis que la base de l'hydroquinonebenzéine a été obtenue colorée et incolore, celle de la naphthohydroquinonebenzéine n'a pu être obtenue que dans la modification colorée. D'après l'analyse elle a la composition de $C_{27}H_{13}O_4$ ou, ce qui est la même chose, $C_{27}H_{16}O_3 + H_2O$.



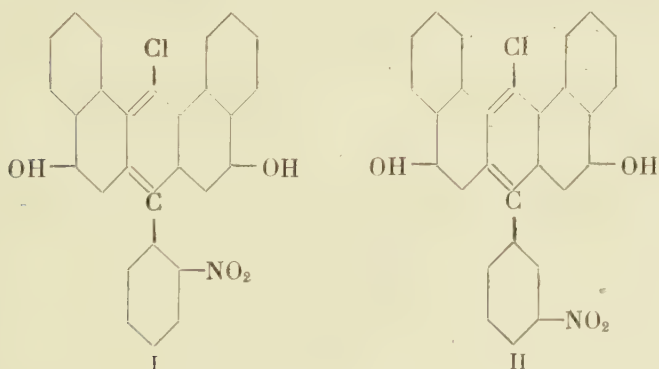
On peut donc la considérer comme une base anhy-
drique contenant de l'eau de cristallisation.

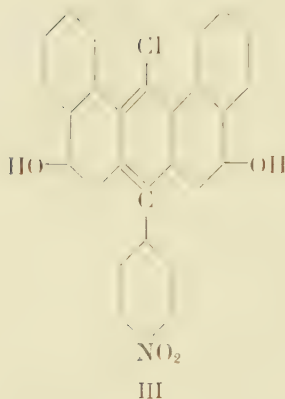
Considérons la formule (IV) analogue à la formule
que M. le professeur Kehrman a donnée à la base
colorée de l'hydroquinonebenzéine, nous voyons
qu'elle ne s'accorde pas avec les résultats d'analyse et
que la formule (III) est plus probable.



En ajoutant des acides minéraux, on obtient à nou-
veau les sels colorés.

En comparant les dérivés nitrés de ces naphtho-
benzéines nous pouvons faire les remarques suivantes :





(I) Est facile à préparer. Les cristaux sont violet rouge et teignent la soie en bain de savon coupé avec une couleur carmin tirant sur le jaune. L'oxydation est incomplète et doit être achevée par le chlorure ferrique.

(II) Le rendement est mauvais. Les cristaux sont violet rouge. La soie prend en bain de savon coupé une teinte rouge bleuté, beaucoup moins intense qu'avec le dérivé ortho. L'oxydation est presque complète.

(III) La préparation présente est difficile et le rendement n'est pas excellent. Les cristaux sont violet carminé. La soie est teinte en rose bleuté. L'oxydation est incomplète.

Comme c'était à prévoir, le dérivé orthonitré est de couleur plus jaune que le paranitro, qui possède une nuance bleutée. L'orthonitro paraît teindre la soie d'une façon aussi solide que le dérivé paranitro.

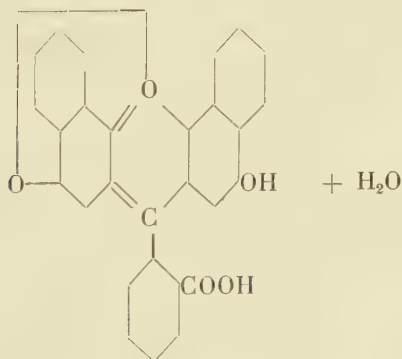
III

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Pour préparer l' α -naphto-hydroquinone, j'ai, d'une part, réduit la para-naphtoquinone en la chauffant en présence d'une solution aqueuse de chlorure stanneux, jusqu'à ce que la quinhydrone formée en premier lieu ait complètement disparu. Quant à la para-naphtoquinone, je l'ai obtenue d'après L. *Ann.* 286, p. 70.

D'autre part et ultérieurement, la maison B. A. S. F. a gracieusement mis à ma disposition une certaine quantité d' α -naphto-hydroquinone assez pure, d'aspect grisâtre. C'est avec ce produit que la plupart des condensations furent effectuées.

Phtaléine de l' α -naphto-hydroquinone.



J'eus d'abord l'intention de préparer ce corps d'une façon analogue à la naphthofluorescéine du brevet de Baeyer D. R. P. 84990 par fusion de 2 molécules d' α -naphthohydroquinone et d'1 molécule d'anhydride phtalique en présence de chlorure de zinc, mais les rendements étaient insuffisants ; il se forma en grande quantité des produits résineux, ce qui est probablement dû à la décomposition facile d' α -naphthohydroquinone. Ce n'est qu'en additionnant de chlorure stannique que j'obtins, après purification, la phtaléine désirée cristallisée, sous forme d'aiguilles. La présence d'un peu de $\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ influe favorablement sur la marche de la réaction, car une réaction trop forte peut amener une résinification.

Après quelques essais, j'ai pu constater qu'il était avantageux d'effectuer la condensation par petites quantités. Je mélangeai donc 1 gramme d' α -naphthohydroquinone avec 1 gramme d'anhydride phtalique en les pulvérisant dans le mortier. J'ajoutai 2,5 gr. SnCl_4 , et 0,5 gr. $\text{SnCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ et je chauffai le tout dans un creuset en porcelaine pendant cinq à six heures à 120-130 degrés au bain d'huile. Lorsque la masse commence à fondre, on observe d'abord la formation d'un produit rouge clair, qui fonce peu à peu. La masse liquide s'épaissit et finit par donner un produit résineux d'une couleur brune très foncée. Après refroidissement je pulvérisai finement le produit obtenu, je l'extrayai plusieurs fois par HCl au 1 : 4 ou au 1 : 2 bouillant, afin d'éliminer l'excès d'étain et d'anhydride phtalique. Pendant cette opération, le colorant reste totalement inattaqué. Il est probable que pendant la

fusion, le colorant en formation donne avec les sels d'étain un composé double et ce dernier est difficile à éliminer. J'ai réussi cependant à séparer complètement le colorant en traitant à chaud le produit déjà extrait à l'HCl dilué par du nitrobenzène en présence de pyridine. Le composé d'étain reste sur le filtre. On distille la pyridine qui passe avec un peu de nitrobenzène et on laisse refroidir la liqueur.

Après vingt-quatre heures environ, je vis se déposer des aiguilles de couleur grenat, que je séparai par filtration. En les faisant recristalliser dans le nitrobenzène, j'obtins de superbes cristaux d'un demi-centimètre de long. Une dernière purification par une courte ébullition dans l'alcool me fournit un produit absolument pur en vue de l'analyse. L'alcool ne dissout qu'une partie extrêmement faible du produit. Le rendement est assez faible. Je l'améliorai en séchant le produit après son extraction à l'HCl, en le dissolvant dans du chloroforme à chaud à l'aide du réfrigérant ascendant, puis en distillant le chloroforme et en lavant les cristaux à l'alcool.

Les cristaux furent séchés à 110 degrés ; à 300 degrés la substance devient brun très foncé sans éprouver de carbonisation. Le point de fusion se trouve au-dessus de 345 degrés.

Dosage de carbone et hydrogène :

 $(C_{28}H_{18}O_6)$

I. 0,1261 substance fournirent :

gr. 0,3440 CO_2 .

gr. 0,0431 H_2O .

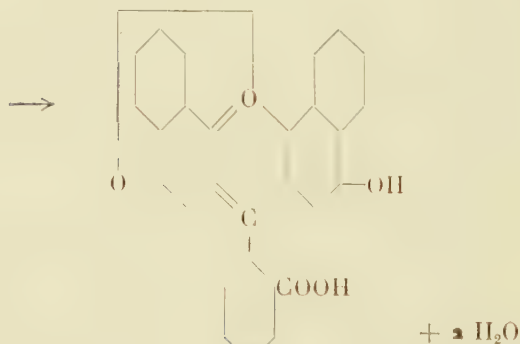
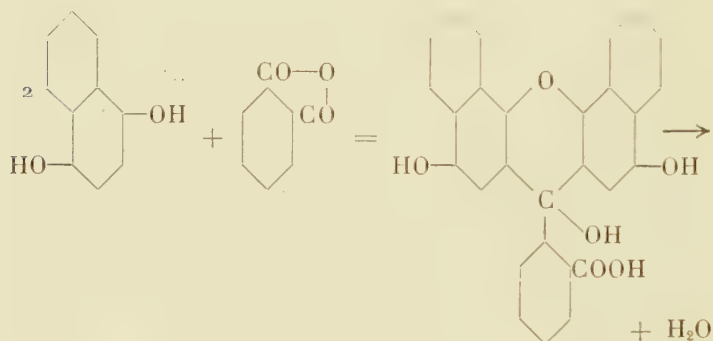
II. 0,1170 substance fournirent :

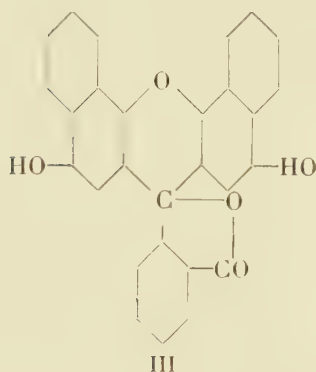
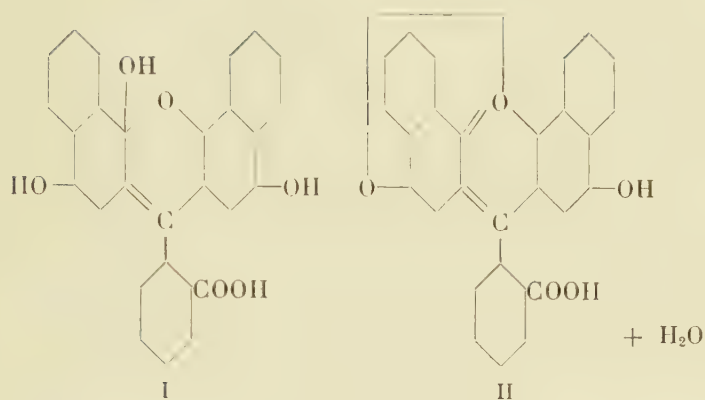
gr. 0,3190 CO₂.

gr. 0,0401 H₂O.

Calculé	Trouvé	Trouvé
C = 74,66 o/o	I. C = 74,24 o/o	II. C = 74,36 o/o
H = 4,00 o/o	H = 4,00 o/o	H = 3,83 o/o

La condensation de l' α -naphtohydroquinone avec l'anhydride phtalique se produit probablement selon les équations suivantes. Trois formules sont possibles : (I), (II) et (III).



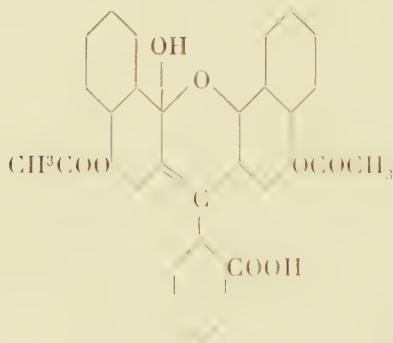


La formule (I) paraît peu probable, étant donné la coloration intense du corps ; (II) semble plus possible, mais (III) n'est toutefois pas non plus sans offrir quelque probabilité.

La phtaléine de l' α -naphtohydroquinone est soluble à froid dans H₂SO₄ concentré avec une couleur d'un carmin vif, et une forte fluorescence orangée. Pour précipiter le colorant de sa solution sulfurique, il faut ajouter une quantité relativement considérable de glace ; il se dépose alors des flocons grenats. La base est

soluble dans des alcalis concentrés avec une couleur violacée. En la chauffant assez longtemps avec des alcalis dilués en présence d'une grande quantité d'alcool éthylique, j'obtins un corps blanc qui doit être, selon toute probabilité, un sel alcalin. Le benzène dissout peu la phtaléine en question, en donnant une solution orangée douée d'une fluorescence vert pomme. Elle est absolument insoluble dans l'alcool, et peu soluble dans le mélange alcool-benzène. Après le nitrobenzène, c'est le chloroforme qui la dissout le plus facilement; par ce dissolvant, la purification est la plus complète. En solution chloroformique, elle teint la soie en vert fluorescent.

Dérivé diacétylé.



Pour préparer ce corps, je chauffai 1 gramme d' α -naphthylhydroquinone avec 5 grammes d'acétate de sodium anhydre et 300 centimètres cubes d'anhydride acétique pendant quatre à cinq heures au bain de sable, le ballon étant surmonté d'un réfrigérant à reflux. Je

distillai ensuite la moitié de l'anhydride acétique et, après refroidissement, je diluai fortement par de l'eau ; il se précipita une substance amorphe brune que je filtrai après quelques instants. La substance séchée fut dissoute dans le benzène ; cette solution, filtrée, fut concentrée, puis laissée au repos pendant assez longtemps. Il se précipita des paillettes cristallisées jaune d'ocre qui fondent à 218 degrés. Elles sont facilement solubles dans l'acide acétique cristallisable. L'acide sulfurique concentré les dissout à froid avec une couleur rouge éosine et une fluorescence rouge brique. En diluant par la glace, il se précipite des flocons rouges.

Dosage de carbone et hydrogène :

0,1181 gr. sub. fournirent :

0,3100 gr. CO₂

0,0413 gr. H₂O

Calculé :

C = 71,59 o/o

H = 3,91 o/o

Trouvé :

C = 71,91 o/o

H = 4,12 o/o

calculé pour le dérivé « monoacétylé »

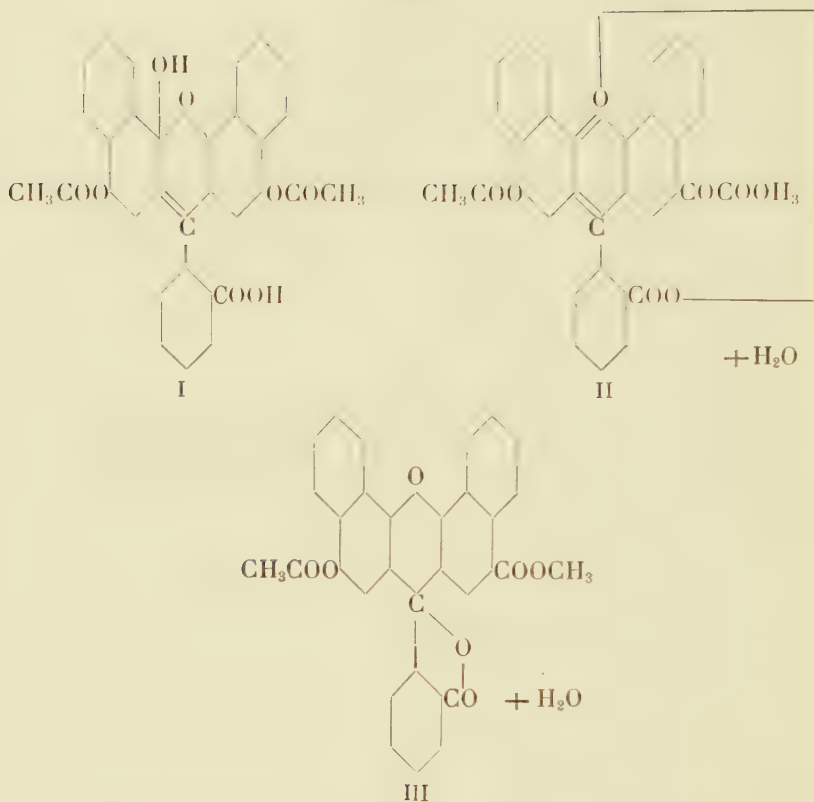


C = 73,17 o/o

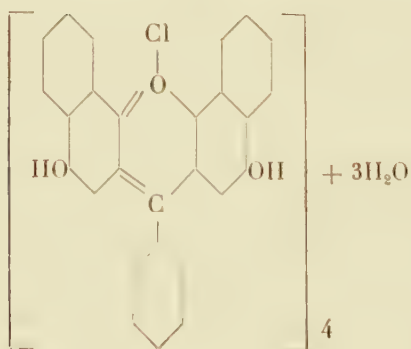
H = 4,07 o/o

Selon que l'on admet pour la phtaléine la formule (I) ou (III) : celle de ce corps doit être :

La formule (II) semble très probable.

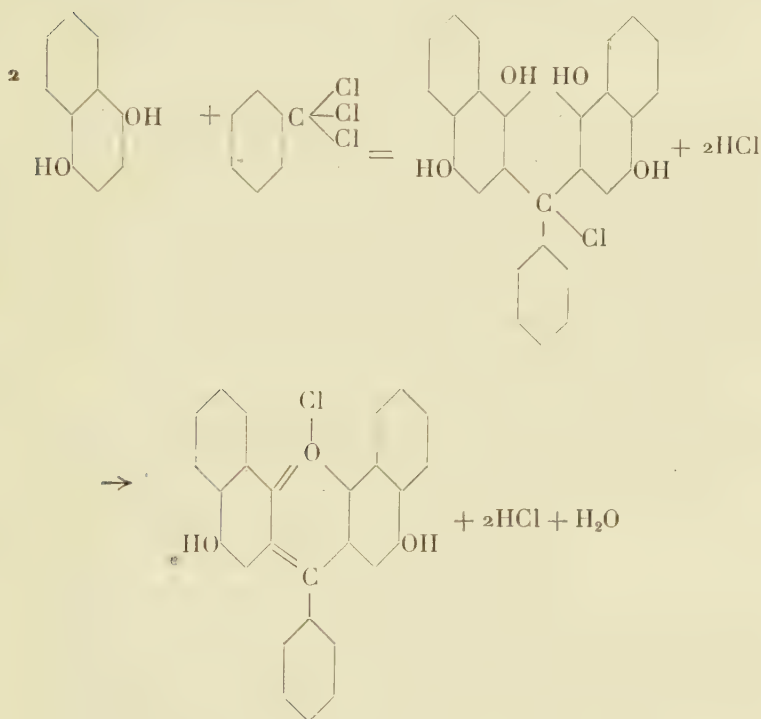


Chlorure. — Naphto-Hydroquinone-Benzéine



La préparation de ce corps peut s'effectuer de façon différente avec un égal rendement. — Il était tout indiqué de préparer cette benzéine en partant du trichlorure de benzène. Je chauffai donc au bain-marie 3 grammes d' α -naphthohydroquinone avec 6 grammes de trichlorure de benzène en présence de 4 grammes de SnCl_2 , à une température d'environ $80-90^\circ$ degrés pendant une heure.

A. — La réaction se produit de la façon suivante :

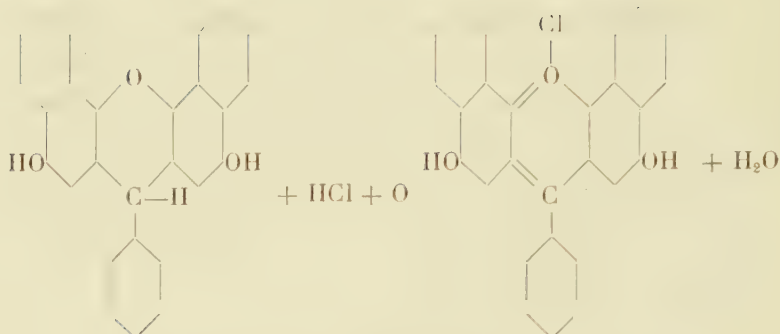


La masse noire miroitante obtenue est pulvérisée et extraite plusieurs fois à l'HCl dilué bouillant, puis

distillée à la vapeur d'eau ; l'excès de trichlorure de benzène est ainsi éliminé. On filtre, puis on dissout le précipité à chaud dans de l'alcool à 80 pour 100 et on oxyde par du chlorure ferrique. L'oxydation terminée, on ajoute à la solution un peu de HCl, qui précipite des flocons rouges qui se déposent en partie sous forme cristalline sur les parois du récipient. Après un certain temps on filtre et on lave le précipité plusieurs fois à l'acide chlorhydrique dilué froid pour éliminer l'excès de FeCl_3 . On fait cristalliser deux fois dans l'alcool. Il ne se forme absolument pas de produits résineux pendant la cristallisation. J'observai d'abord qu'il se dépose des cristaux incolores qui se colorent peu à peu. J'ai fait le sel de platine de ce corps, et je l'ai analysé en déterminant seulement le platine.

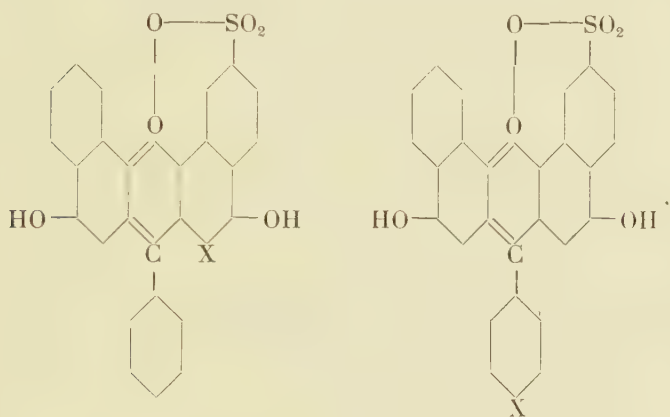
B. — On peut obtenir cette benzéine bien plus pure d'une façon beaucoup plus rapide avec un rendement de 80-85 pour 100 en traitant l' α -naphtohydroquinone par la benzaldéhyde.

On dissout à chaud 1 gramme d' α -naphtohydroquinone dans 20 grammes d'acide acétique cristallisable, et après refroidissement on ajoute 3 grammes de benzaldéhyde. En additionnant 12 centimètres cubes d'HCl concentré il se produit immédiatement une coloration d'un rouge intense. On chauffe pendant quelques instants au bain-marie, puis on laisse reposer pendant vingt-quatre heures à la température ambiante. Il se dépose alors une masse cristalline, rouge foncé. On filtre ces cristaux, on en élimine les eaux mères en les lavant à l'acide acétique cristallisable et on termine par un lavage abondant à HCl dilué. L'oxydation n'est jamais



Propriétés du chlorure d' α -naphthohydroquinonebenzéine.— Il est peu soluble dans l'eau chaude et se précipite à froid. Dans l'alcool, l'éther et le benzène, il se dissout avec une couleur rouge violacé. Le bicarbonate de soude et l'acétate de sodium décomposent le sel en donnant la base. Traitée par l'ammoniaque diluée, la solution alcoolique devient bleue, puis se décolore. C'est probablement une base carbinol incolore. Traitée par le ferrocyanure de potassium, cette solution alcoolique donne un précipité bleu violet, insoluble dans l'HCl en excès, soluble dans des alcalis dilués. Ce précipité est évidemment le ferrocyanure de la benzéine. Le chlorure teint la soie en bain de savon coupé en rose bleuté qui est renforcé par un court vaporisage. Afin de pouvoir teindre aussi la laine, je sulfonai le corps de la façon suivante : gr. 0,1 fut dissous dans de l'acide sulfurique fumant à 20 pour 100 d'anhydrique. Il se forme rapidement une solution fluorescente jaune. On fait digérer au bain-marie pendant un certain temps, puis on laisse reposer. La sulfonation est alors complète. On ajoute de la glace par petites

portions et on dilue encore avec de l'eau. Dans cette solution, la laine se teint en violet carminé et cette teinture résiste au savonnage. Le bain de teinture dépose après un refroidissement de quelques heures, un produit carminé qui se redissout à chaud. Le produit sulfoné ne fut pas analysé, mais il possède vraisemblablement la constitution suivante. Il peut s'être formé aussi l'acide « disulfonique » (X)



ou plutôt sulfoné dans le noyau aldéhyde.

Le chlorure d' α -naphthohydroquinone-benzéine fut séché sur la chaux sodée, en vue de l'analyse. En le séchant à une température supérieure à 100 degrés, j'observai toujours une diminution de poids qu'il récupérait ensuite en se refroidissant à l'air libre. Ce fait semble démontrer les qualités hygroscopiques de ce corps. Il faut admettre qu'il contient une certaine quantité d'eau. Les analyses montrent en effet que, sur 4 molécules de chlorure, il y a 3 molécules d'eau.

Dosage de chlorure.

Substance = gr. 0,335.

AgCl = gr. 0,112.

Sans mol. H ₂ O	calculé = 8,36 o/o	trouvé = 8,19 o/o
1/2 mol. H ₂ O	calculé = 8,20 o/o	trouvé = 8,19 o/o
3/4 mol. H ₂ O	calculé = 8,10 o/o	trouvé = 8,19 o/o
1 mol. H ₂ O	calculé = 8,03 o/o	trouvé = 8,19 o/o

Dosage de carbone et hydrogène.

(C₂₇H₁₇O₃Cl.)

I. gr. 0,1542 substance fournirent :

gr. 0,4152 CO₂.

gr. 0,1587 H₂O.

gr. 0,0017 cendre.

II. gr. 0,1550 substance fournirent :

gr. 0,417 CO₂.

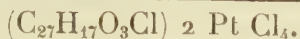
gr. 0,0645 H₂O.

gr. 0,002 cendre.

Sans mol. H ₂ O	calculé :	I. trouvé :	II. trouvé :
C = 76,415 o/o		C = 74,217 o/o	74,331 o/o
H = 4,245 o/o		H = 11,26 o/o	4,709 o/o
1/2 mol. H ₂ O	calculé :	1 mol. H ₂ O	calculé :
C = 75,171 o/o		C = 73,303 o/o	
H = 4,17 o/o		H = 4,29 o/o	
3/4 mol. H ₂ O	calculé :		
C = 74,05 o/o			
H = 4,23 o/o			

Une analyse du chloroplatinate du corps d'après la méthode (A).

Dosage de platine (d'après A).



Sub. = gr. 0,195.

Pt. = gr. 0,031.

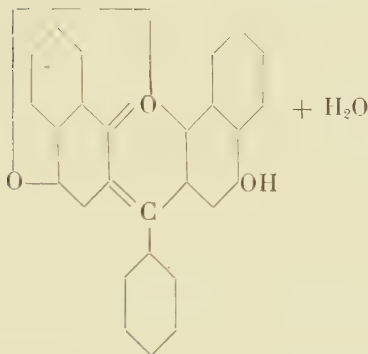
Calculé

Pt = 16,45 0 0

Trouvé

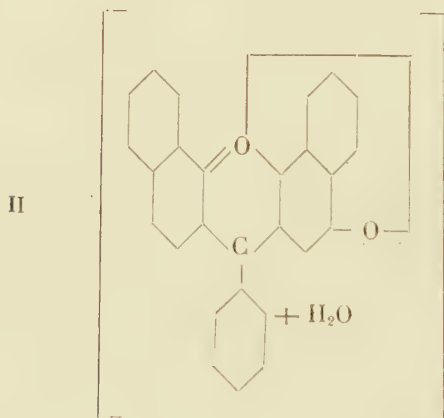
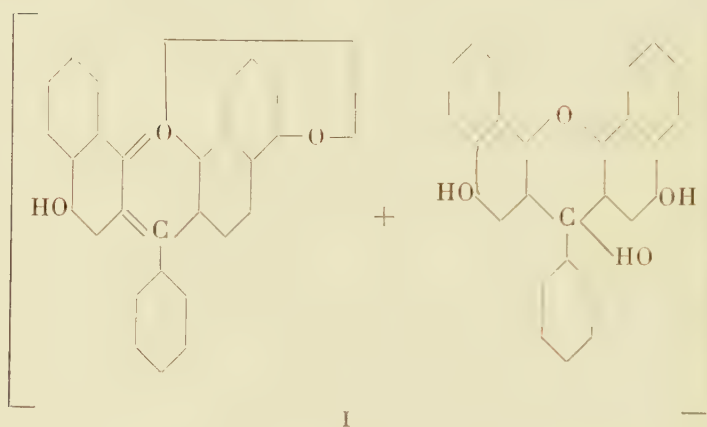
Pt = 16,30 0/0

Base.



Lorsqu'on ajoute, à une solution alcoolique du chlorure, du bicarbonate de soude et qu'on laisse un certain temps à la température de bain-marie, il se précipite une substance amorphe d'un violet gris, insoluble dans presque tous les dissolvants et que l'acide chlorhydrique transforme à nouveau en chlorure. Il vaut encore mieux faire une suspension très fine du chlorure dans l'eau et ajouter du bicarbonate en excès. La liqueur filtrée peut servir ensuite à une détermination du chlore. Etant donné le caractère coloré de cette substance, nous pour-

rions admettre d'une façon analogue à la toluidroquinone-benzéine (L. *Ann.* 372, p. 343) que c'est une quinhydrone formée d'1 molécule de carbinol et d'1 molécule de la base anhydrique-quinoidique (I). Mieux vaut la formule (II) qui donne à la base une



formule analogue à celle des sels et y admet 1 molécule d'eau de cristallisation. Pour la purifier, il suffit de la filtrer et de la laver à l'eau distillée pour éliminer

le chlorure de sodium. Rappelons à ce sujet que Noelting et Dziewonski¹ ont trouvé de l'eau de cristallisation dans les bases colorées des rhodamines.

Dosage de carbone et hydrogène.



0 gr. 161 substance fournirent :

gr. 0,460 CO_2 .

gr. 0,0674 H_2O .

gr. 0,0032 cendre.

Quinhydrone :

Carbinol :

Anhydride :

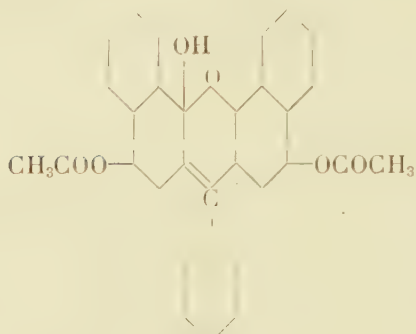
Calculé	Calculé	Calculé
C = 81,61 o/o	C = 79,79 o/o	C = 83,50 o/o
H = 4,28 o/o	H = 4,68 o/o	H = 4,12 o/o
	trouvé :	
C = 79,49 o/o	Id.	Id.
H = 4,77 o/o	Id.	Id.

Pour obtenir l'alcoolat, on ajoute à la solution alcoolique saturée du chlorure, de l'acétate de sodium, ce qui provoque une précipitation immédiate. Puis on chauffe au réfrigérant à reflux jusqu'à ce qu'en diluant la solution par de l'eau distillée, il ne se produise plus de coloration bleue. Après quatre heures environ, on évapore l'alcool, on reprend le résidu par de l'alcool à 99 pour 100 et on chauffe pendant trois heures. Malheureusement je ne réussis pas à obtenir de cette façon le produit incolore, quoique j'eusse encore secoué la solution avec du benzène, afin d'extraire ainsi l'alcoolat

¹ B. Ber. XXXVIII, 3516.

incolore. Aussitôt que le contact avec l'air s'établissait, il se transformait en la base colorée, de sorte que j'abandonnai toutes recherches dans ce sens.

Dérivé diacétylé.



Le dérivé acétylé fut obtenu en dissolvant 1 gramme du chlorure de la benzéine dans 30 grammes d'anhydride acétique, avec addition de 1 gramme d'acétate de sodium anhydre et en chauffant ce mélange au bain de sable, avec réfrigérant à reflux pendant une heure environ. — Après refroidissement on dilue en versant lentement la solution, dans une grande quantité d'eau. Les gouttes d'huile jaune qui se précipitent, se solidifient et deviennent roses. On lave abondamment à l'eau, on sèche et on fait cristalliser deux fois dans le benzène. Le produit cristallise en aiguilles jaunâtres et fond à 225 degrés. Les acides le transforment immédiatement en sel.

Dosage de carbone et hydrogène.

gr. 0,1885 sub. fournirent :

gr. 0,5188 CO₂

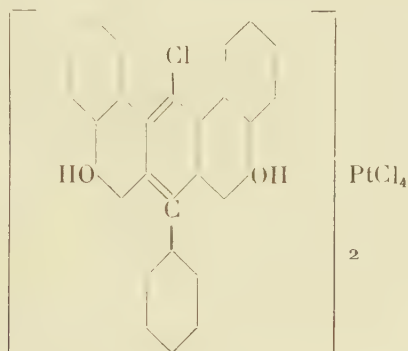
gr. 0,077 H₂O

gr. 0,001 cendre.

Calculé	Trouvé
C = 75,55 0 0	C = 75,46 0 0
H = 4,49 0/0	H = 4,60 0/0

Carbonisé à l'aide d'oxyde de cuivre et séché à 110 degrés.

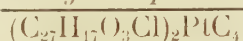
Le chloroplatinate.



Le chloroplatinate s'obtient en préparant une solution alcoolique concentrée du chlorure de la benzéine, à laquelle on ajoute à froid une goutte d'acide chlorhydrique concentré, puis un excès d'acide chloroplatinique. Il se produit aussitôt un précipité rouge carmin, qui devient cristallin en le faisant digérer au bain-marie. On filtre à la trompe et on lave avec un mélange de 1/3 HCl, 1/3 d'alcool, 1/3 d'eau.

Le produit fut séché à 110 degrés.

Dosage de platine.



I. Substance 0 gr. 228

platine trouvé 0 gr. 0375

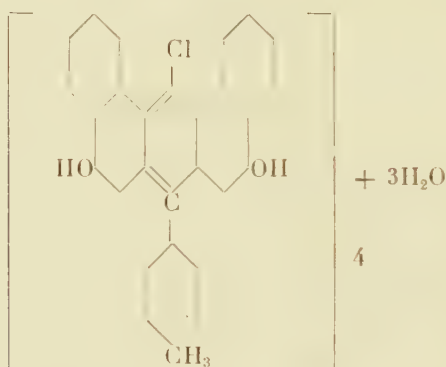
Calculé

I. Trouvé

Pt = 16,455 o/o

Pt = 16,451 o/o

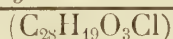
**Chlorure
de Paratoluyyl α -Naphthohydroquinone-benzéine.**



J'ai préparé ce corps en mélangeant 1 gramme d' α -naphthohydroquinone avec une solution : 1 gramme de paratoluyllaldéhyde dans 20 centimètres cubes d'acide acétique glacial. — On ajoute 8 centimètres cubes HCl concentré et on refroidit. La cristallisation se produit au bout de peu de temps. On filtre à la trompe. La pâte obtenue est formée de petits cristaux à reflets métalliques on lave à l'HCl dilué, on dissout à chaud dans de l'alcool à 70 pour 100 et on oxyde par FeCl₃, la leuco-

base partiellement formée. On distille ensuite 1/3 de l'alcool et on ajoute au résidu quelques centimètres cubes d'HCl dilué. Il se précipite immédiatement des paillettes brun rouge à reflet métallique. On filtre, on lave à l'HCl très étendu et finalement on recristallise dans l'alcool. Le rendement est presque quantitatif et le produit ainsi obtenu est très pur. Il est insoluble dans l'eau et les acides dilués, un peu soluble dans l'acide acétique. L'acide sulfurique concentré donne à chaud un composé sulfoné, doué d'une forte fluorescence. Le produit est facilement soluble surtout à chaud dans l'alcool et l'acide acétique cristallisable en donnant des solutions rouge violet sans fluorescence. Les alcalis donnent une coloration bleue, qui disparaît peu à peu pour laisser une solution incolore. — Les cristaux furent pulvérisés et séchés sur de la chaux sodée. Ils teignent la soie en bain de savon coupé en rose bleuté.

Dosage au chlorure :



Substance gr. 0,362

AgCl gr. 0,115

Sans mol. H₂O . . . avec 1/2 mol. H₂O . . . avec 1 mol. H₂O

Calculé

Calculé

Calculé

8,099 0/0

7,95 0/0

7,78 0/0

Trouvé

Trouvé

Trouvé

7,877 0/0

7,877 0/0

7,877 0/0

avec 3/4 mol. H₂O

Calculé

7,85 0/0

Dosage de carbone et hydrogène.

I. gr. 0,1581 sub. fournirent :

gr. 0,429 CO₂

gr. 0,066 H₂O

gr. 0,0013 cendre.

II. gr. 0,1972 sub. fournirent :

gr. 0,536 CO₂

gr. 0,081 H₂O

gr. 0,0015 cendre.

Sans mol. H₂O

Calculé

I. Trouvé

II. Trouvé

C = 76,657 0/0

C = 74,704 0/0

C = 74,204 0/0

H = 4,334 0/0

H = 4,729 0/0

H = 4,59 0/0

Avec 1/2 mol. H₂O

Calculé

d°

d°

C = 75,117 0/0

H = 4,24 0/0

Avec 3/4 mol. H₂O

Calculé

d°

d°

C = 74,36 0/0

H = 4,53 0/0

Avec 1 mol. H₂O

Calculé

d°

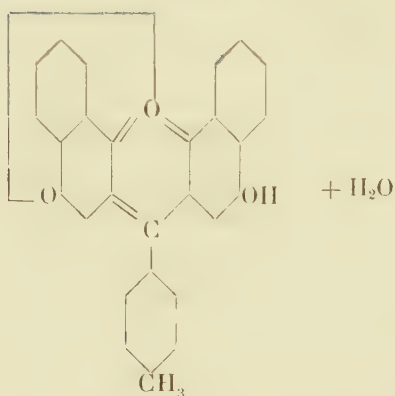
d°

C = 73,635 0/0

H = 4,82 0/0

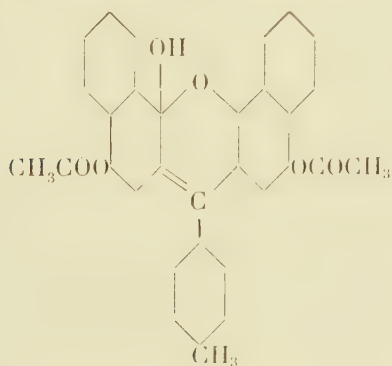
On est donc aussi dans ce cas amené à admettre une formule avec 3,4 molécule d'eau.

La base.



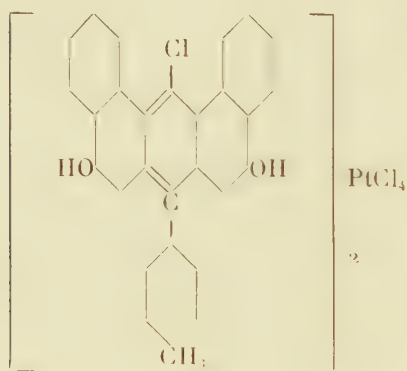
Le chlorure de cette benzéine est mis en suspension dans l'eau, et on y ajoute la quantité nécessaire et suffisante de bicarbonate de soude. Les cristaux deviennent bleus, et après avoir laissé digérer au bain-marie pendant un certain temps, il se précipite un corps amorphe. Après avoir été acidulée à l'acide azotique, la liqueur filtrée a servi à une détermination de chlore. Les acides transforment le produit en sel correspondant. La base est d'une nuance bleu rosé.

Le dérivé diacétylé.



Le dérivé acétylé se présente à l'état brut sous la forme d'une poudre brunâtre. On la prépare facilement à partir du chlorure en chauffant environ pendant une demi-heure au bain de sable dans un ballon muni de réfrigérant à reflux. 1 gramme de chlorure de toluyl-naphtobenzéine avec 1 gramme d'acétate de soude anhydre dissous dans 30 centimètres cubes d'anhydride acétique. On dilue peu à peu par de l'eau qui précipite le dérivé acétylé sous forme d'agglomérations granuleuses brunes. En le recristallisant dans le benzène, on obtient un produit cristallin presque blanc. Les petits cristaux fondent à 220 degrés et sont décomposés par l'acide chlorhydrique dilué en toluyl- α -naphto-benzéine et acide acétique.

Le chloroplatinate.



Le chloroplatinate se précipite sous forme de cristaux minuscules rouges lorsqu'on ajoute, à une solution alcoolique concentrée de chlorure de toluyl-naphto-

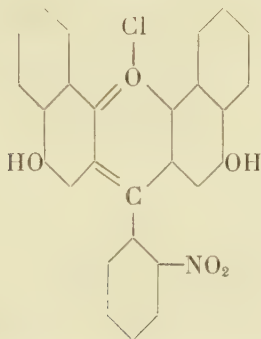
benzéine à la température ambiante, un excès d'acide chloroplatinique. On sèche les cristaux à 110 degrés après les avoir lavés au préalable à l'alcool dilué mélangé d'un peu d'HCl.

Dosage de platine.



substance.	gr. 0,200	platine trouvé.	gr. 0,033
calculé .	16,068 o/o	trouvé . . .	16,000 o/o

Chlorure d'ortho-nitro- α -naphto hydroquinone-benzéine.



La préparation de ce corps, qui teint la soie en bain de savon coupé en cramoisi vif, fut effectuée de la façon suivante : De même que pour le chlorure d' α -naphto-benzéine on dissout 5 grammes d' α -naphto-hydroquinone avec 4 grammes d'orthonitro-benzal-déhyde dans 80 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et on filtre cette solution ; on y ajoute ensuite quelques gouttes d'HCl concentré ; au bout de peu d'instants, ils se précipite des cristaux bruns. On

les filtre à la trompe et on les oxyde par une solution de FeCl_3 dans de l'acide acétique à 50 pour 100. Il vaut encore mieux effectuer l'oxydation en solution d'acide acétique glacial. On ajoute ensuite à cette solution concentrée un peu d' HCl concentré qui précipite le chlorure du corps désiré. Après filtration, on lave les cristaux violets obtenus avec un mélange d'un tiers HCl et deux tiers d'eau. La couleur des cristaux subit, par ce lavage, une légère modification : le violet devient un peu plus bleuté. Le rendement est bon. Les cristaux ne sont guère solubles dans l'alcool. Ils sont insolubles dans l'eau et les acides minéraux.

Les cristaux sont séchés sur de la chaux sodée.

Dosage de carbone et hydrogène.



gr. 0,187 sub. fournirent :

gr. 0,426 CO_2 ;

gr. 0,064 H_2O ;

gr. 0,007 cendre.

Sans mol. H_2O

Calculé

C = 69,039 0/0

H = 3,409 0/0

Trouvé

C = 64,54 0/0

H = 3,97 0/0

Avec 1 mol. H_2O

Calculé

C = 66,39 0/0

H = 3,69 0/0

Trouvé

id.

id.

Avec 2 mol. H_2O

Calculé

C = 64,54 0/0

H = 3,98 0/0

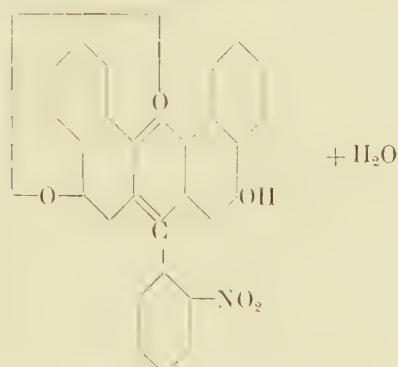
Trouvé

id.

id.

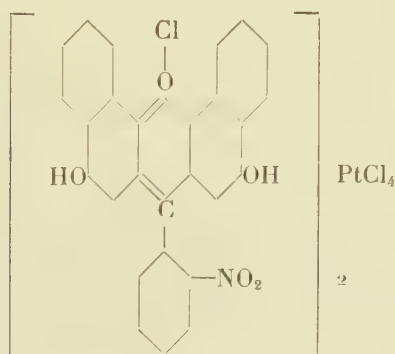
D'après les chiffres d'analyse, le chlorure contient dans ce cas 3 molécules d'H₂O de cristallisation.

La base.



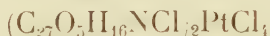
On obtient la base en mettant en suspension le chlorure dans l'eau en y ajoutant la quantité théorique-ment nécessaire de bicarbonate de sodium. La base se précipite sous forme d'un produit amorphe d'un brun très foncé. Elle ne fut pas analysée. L'ammoniaque alcoolique décolore la solution rouge en passant par le bleu. Cette observation tendrait à prouver qu'il existe aussi une base incolore.

Le chloroplatinate.



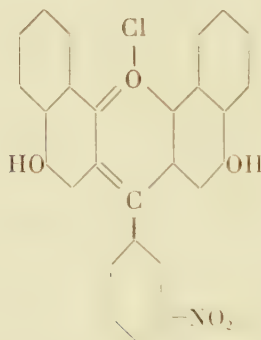
En ajoutant à une solution alcoolique de chlorure d'orthonitro- α -naphtohydroquinone-benzéine quelques gouttes d'acide chloroplatinique, il se précipite des cristaux rouge brun. On les lave à l'alcool mélangé à un peu d'HCl, et on les sèche à 110 degrés. L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de platine.



substance .	gr. 0,196	platine .	gr. 0,0297
calculé .	15,28 o/o	trouvé .	15,15 o/o.

Chlorure de Méta-nitro- α -naphtohydroquinone-benzéine.

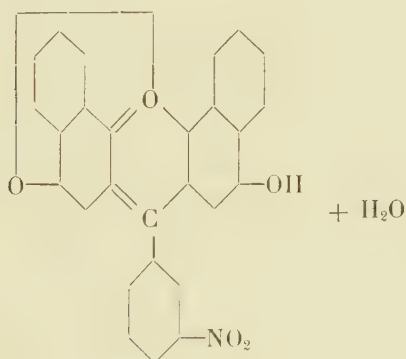


Le rendement en chlorure de méta-nitro- α -naphtohydroquinone-benzéine, est moins bon que pour l'ortho et le para-nitro; par contre, l'oxydation est presque complète lorsqu'on mélange les deux réactifs en présence d'acide acétique cristallisable et de quelques gouttes d'HCl concentré. J'opérai de la même

façon que pour l'ortho-nitro, et j'oxydai par FeCl_3 en solution alcoolique. Les cristaux sont précipités de cette solution alcoolique par quelques gouttes d' HCl concentré. On les filtre à la trompe et on lave le précipité à l' HCl dilué, puis on recristallise dans l'alcool. Les propriétés sont semblables à celles de l'ortho-nitro- α -naphtohydroquinone-benzéine. Les cristaux sont violet carminé. Ils teignent la soie en bain de savon coupé en rouge bleuté assez vif, mais beaucoup moins fortement que l'ortho-nitro.

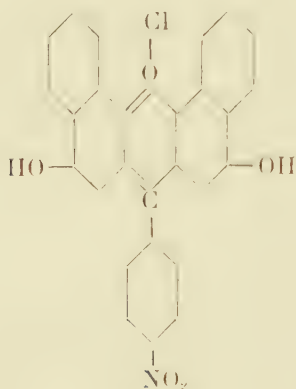
Le chloroplatinate se prépare facilement à partir du chlorure. Le rendement étant trop faible, je ne fis pas l'analyse de ce corps qui, lui aussi, paraît être hygroscopique.

La base.



Cette base est d'un beau violet bleuté. Elle a été obtenue en mettant le chlorure en suspension dans une solution de bicarbonate de soude.

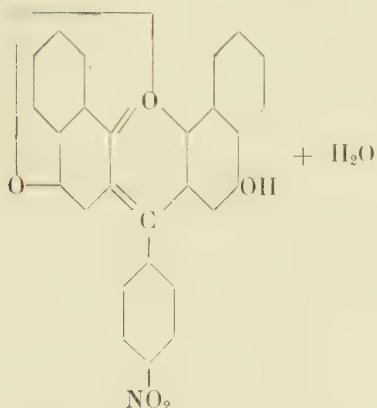
Chlorure de Para-nitro- α -naphtohydroquinone-benzéine.



On dissout à chaud 5 grammes d' α -naphtohydroquinone, avec gr. 3,5 de para-nitro-benzaldéhyde dans 70 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. Après refroidissement, on ajoute un peu d'HCl. Il se forme un précipité cristallin d'un brun rouge possédant un éclat métallique que l'on filtre à la trompe. On le dissout dans de l'acide acétique, et l'on oxyde par du chlorure ferrique. Ici on ne peut procéder à l'oxydation en solution alcoolique, à cause du peu de solubilité dans ce dissolvant. On ajoute ensuite à la solution acétique quelques gouttes de HCl. Le chlorure se dépose alors sous forme de précipité amorphe qui, peu à peu, se transforme en petits cristaux violet rougeâtre. Ce corps n'étant pas assez soluble dans l'alcool, il ne put être cristallisé. Je me bornai donc à le faire bouillir dans l'acide acétique cristallisable, mélangé avec de l'HCl.

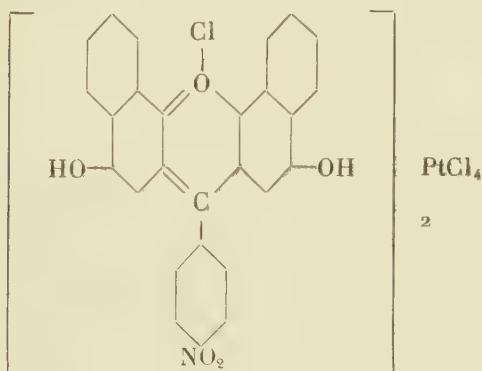
Teinture sur soie : rose carminé.

La base.



On prépare la base de la manière connue : en mettant le chlorure en suspension dans une solution de la quantité théorique de bi-carbonate de soude dans l'eau. Il est bon de la laisser un certain temps au bain-marie, car la transformation ne se fait que progressivement. La base est violet rosé.

Le chloroplatinate.



Lorsqu'on ajoute, à la solution alcoolique rouge bleuté du chlorure qui est difficilement soluble, quelques gouttes de H_2PtCl_6 , il se précipite des flocons brun rouge du sel double de platine. En digérant au bain-marie ces flocons passent à l'état cristallisé.

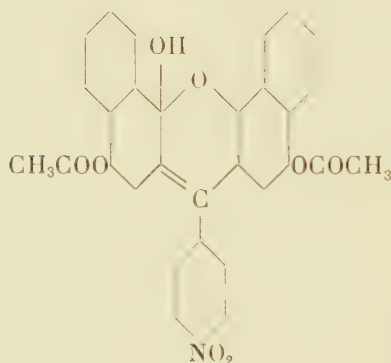
Dosage de platine.



Substance.	0 gr. 105	Platine.	0 gr. 016
Calculé.	15,29 0/0	Trouvé.	15,23 0/0

On sèche à 110 degrés.

Dérivé diacétylé.

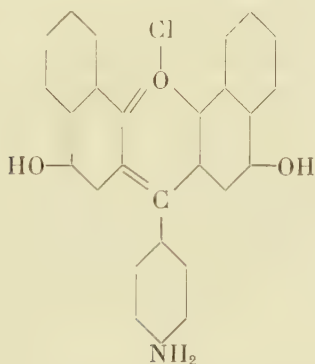


On chauffe au bain-marie 1 gramme de chlorure de para-nitro- α -naphthobenzéine avec 1 gramme d'acétate de sodium anhydre dissous dans 20 grammes d'anhydride acétique jusqu'à ce que la dissolution soit complète. On décompose l'anhydride par de l'eau et on filtre le précipité brun jaune formé. On lave ce dérivé

acétylé à l'eau et, après l'avoir séché on le cristallise dans de l'acide acétique cristallisable. Pendant la recristallisation il faut prendre garde de ne pas trop chauffer, car le produit pourrait se saponifier. On peut aussi le cristalliser dans le benzène.

Les cristaux jaune foncé ainsi obtenus fondent à 186 degrés.

Para-amido- α -naphtohydroquinone-benzéine.



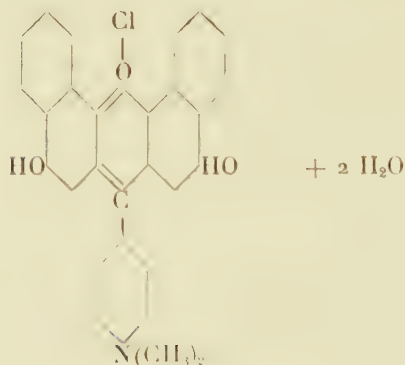
Pour préparer ce corps, on dissout 3 grammes de para-amido-benzaldéhyde et 5 grammes d' α -naphtohydroquinone dans 150 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. Il faut chauffer assez longtemps au bain-marie afin de dissoudre la totalité de la para-amido-benzaldéhyde, puis on filtre et on ajoute à la liqueur noirâtre 10 grammes d'HCl concentré. Refroidie, cette solution laisse déposer une masse cristalline noire. On l'oxyde soit en solution d'acide acétique à 50 pour 100, soit en solution d'acide acétique cristallisable au moyen de chlorure ferrique, puis on con-

centre un peu et on provoque la cristallisation du chlorure par quelques gouttes d'HCl concentré. On lave les cristaux à l'HCl très dilué. Il s'y dissout un produit rouge foncé. C'est pourquoi j'employai plus tard de l'acide chlorhydrique moyennement dilué jusqu'à ce que l'eau de lavage n'apparaisse plus jaune. Les cristaux sont violets. Ils sont très sensibles aux alcalis dilués. La soie se teint en violet carminé au bain de savon coupé. Le rendement n'est pas particulièrement bon.

$(C_{27}O_4H_{19}N)$. — La base.

La base correspondante a été obtenue de deux façons : en ajoutant de l'acétate de soude à la solution alcoolique du chlorure, ou en ajoutant du bicarbonate de sodium au chlorure en suspension dans l'eau. La base est noire.

**Chlorure de para-diméthyl-amido-
2-naphtohydroquinone-benzéine.**



De toutes les benzéines que j'ai préparées, celle-ci me fournit les plus beaux cristaux. Ils sont d'un rouge carmin intense et ont un vif éclat métallique.

On dissout 2 grammes d' α -naphtohydroquinone avec gr. 0,5 de para-diméthyl-amido-benzaldéhyde dans 40 grammes d'acide acétique cristallisable. On ajoute à la solution un peu d'HCl, on chauffe légèrement au bain-marie puis on laisse reposer. L'oxydation est, pour ainsi dire complète et on peut supprimer l'oxydation ultérieure par le chlorure ferrique. On obtient de grosses paillettes cristallines. Les cristaux sont insolubles dans l'eau, tant froide que chaude. Dans l'HCl dilué ils se dissolvent un peu en donnant une solution carminée. L'acide HCl concentré les dissout en partie à chaud. L'acide sulfurique concentré froid donne une solution limpide à couleur rouge clair. En diluant, il se précipite un corps rouge brun. C'est probablement le sulfate. La liqueur filtrée reste bleue et possède une fluorescence rouge bleuté. Il est curieux qu'en chauffant cette solution, elle devienne rouge carminé et perde sa fluorescence, tandis qu'en refroidissant cette fluorescence reparait en même temps que la coloration tourne au bleu. Dans l'acide acétique cristallisable le corps est complètement insoluble à froid. A chaud, il est soluble avec une couleur violet bleuté. En diluant par de l'eau la solution devient rougeâtre. L'alcool éthylique donne une solution bleue. Si on y ajoute quelques gouttes d'HCl la coloration tourne au rouge carmin.

La soie se teint en bain de savon coupé en gris bleu violacé. Il est probable que, en présence de beau-

coup d'acide, il se forme un bichlorhydrate dans lequel le groupe auxochrome $N(CH_3)_2$ est annihilé par suite de sa transformation en $N(CH_3)_2 HCl$.

Dosage de carbone et hydrogène.



gr. 0,1533 substance fournirent :

gr. 0,3909 CO_2

gr. 0,0662 H_2O .

gr. 0,0013 cendre.

Sans mol. H_2O

Avec 1 mol. H_2O

Calculé :

C = 74,47 o/o

C = 71,71 o/o

H = 4,78 o/o

H = 4,94 o/o

Avec 1 1/2 mol. H_2O

Avec 1 mol. H_2O

C = 70,40 o/o

C = 69,34 o/o

H = 5,05 o/o

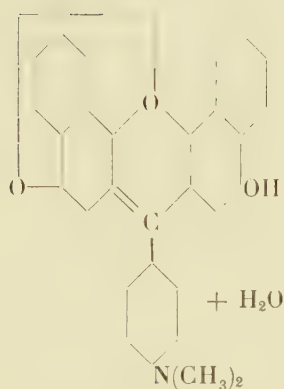
H = 5,16 o/o

Trouvé :

C = 69,82 o/o H = 4,81 o/o

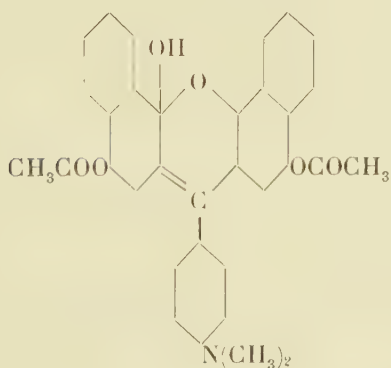
D'après l'analyse on ne peut pas affirmer si les cristaux contiennent 1 1/2 ou 2 molécules H_2O de cristallisation.

La base.



On ajoute la quantité théorique de bicarbonate de sodium au chlorure en suspension dans l'eau. Après avoir laissé digérer pendant un certain temps au bain-marie on obtient la base bleu foncé.

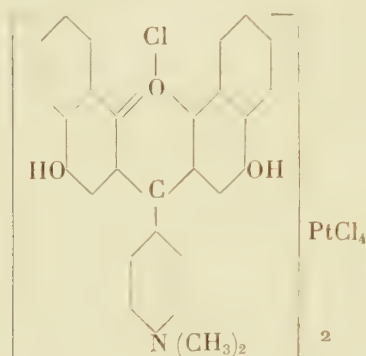
Le dérivé diacétylé.



Le point de fusion est de 182 degrés. Le produit,

obtenu par de l'acétate de soude et de l'anhydride acétique avec addition d'eau, est brun foncé. On le recristallise dans l'acide acétique cristallisable.

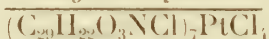
Le chloroplatinate.



On dissout le chlorure dans un mélange de 9/10 d'alcool et 1/10 de HCl à chaud, car si l'on n'additionnait pas l'alcool d'acide chlorhydrique, on obtiendrait une solution bleue au lieu de violette. On ajoute un excès d'acide chloroplatinique, le sel double se précipite sous forme de superbes flocons rouges qui peu à peu deviennent cristallins.

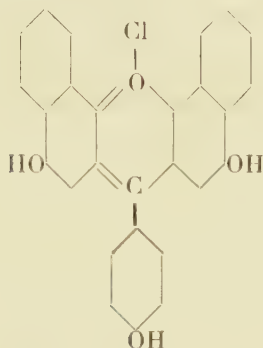
Pour l'analyse on le lave avec un mélange de 1/3 d'alcool, 1/3 d'eau, 1/3 HCl et on le sèche à 110 degrés. Malgré mes soins j'obtiens toujours des résultats trop élevés.

Dosage de platine.



Substance.	gr. 0,034	Platine.	gr. 0,0055
Calculé	. 15,33 0/0	Trouvé.	16,17 0/0

**Chlorure de
para-oxy-napthohydroquinone-benzéine.**

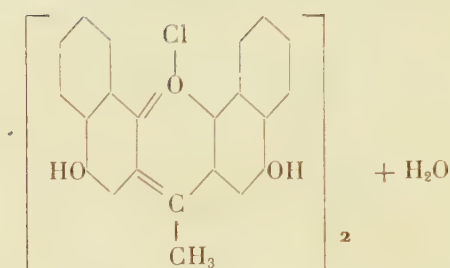


On dissout 2 grammes d' α -napthohydroquinone et 1 gramme de para-oxy-benzaldéhyde dans 35 grammes d'acide acétique cristallisable. Après refroidissement de la solution, on ajoute 8 grammes d'HCl concentré qui provoque un changement de coloration de gris en bleu violacé. Il se précipite après un certain temps, des cristaux brun rouge très foncé. Le rendement est très mauvais. Pour purifier les cristaux, on les lave à l'acide acétique cristallisable froid.

On prépare la base en mettant en suspension le chlorure dans l'eau et en y ajoutant du bicarbonate de sodium en poudre. Après avoir chauffé ce mélange un certain temps au bain-marie, il se précipite des flocons noir bleuté.

Le chlorure est soluble dans l'alcool et teint la soie en rouge carmin.

Acétéine.



On dissout 1 gramme d' α -naphthohydroquinone et 1 gramme d'aldéhyde-acétique dans 22 grammes d'acide acétique cristallisable à chaud ; on ajoute, après refroidissement, 10 grammes d'HCl concentré qui précipite des flocons orangés, passant peu à peu à l'état cristallin ; on filtre à la trompe et on lave à l'acide acétique cristallisable froid. Le rendement est excellent. Ce chlorure est presque insoluble dans l'éther, l'alcool, l'acide acétique, ordinaire ou cristallisable, et dans les acides minéraux. Il est superflu d'oxyder le précipité obtenu, car le chlorure se forme directement et complètement pendant la condensation. Pour le purifier on fait bouillir le corps avec l'HCl dilué. En traitant les cristaux pendant assez longtemps par de l'alcool bouillant, j'obtins une solution rose pâle. Celle-ci, ajoutée à un bain de savon coupé, teint la soie en rose jaunâtre. — Les cristaux sont solubles dans les alcalis avec une couleur bleue. En faisant bouillir cette solution, elle devient incolore, mais après peu de temps elle passe au rouge violacé, ce qui provient probablement d'une oxydation lente,

Dosage de carbone et hydrogène.



gr. 0,1500 substance fournirent :

gr. 0,3925 CO_2 .

gr. 0,0590 H_2O .

Sans mol. H_2O

Calculé	Trouvé
—	—
C = 72,87 o/o	C = 71,33 o/o
H = 4,14 o/o	H = 4,40 o/o

Avec 1/2 mol. H_2O

Calculé	Trouvé
—	—
C = 71,10 o/o	Id.
H = 4,30 o/o	Id.

Avec 3/4 mol. H_2O

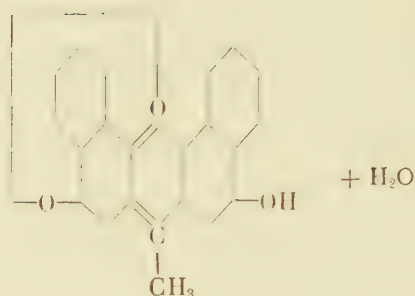
Calculé	Trouvé
—	—
C = 70,25 o/o	Id.
H = 4,39 o/o	Id.

Avec 1 mol. H_2O

Calculé	Trouvé
—	—
C = 69,40 o/o	Id.
H = 4,47 o/o	Id.

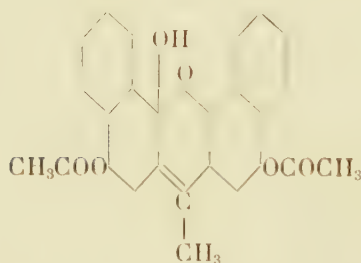
D'après les chiffres d'analyse, le chlorure contient dans ce cas 1/2 molécule H_2O de cristallisation.

La base.



En ajoutant du bicarbonate de soude à du chlorure en suspension dans l'eau et en faisant digérer au bain-marie pendant assez longtemps, on obtient la base sous forme de cristaux violet bleuté.

Le dérivé diacétylé.

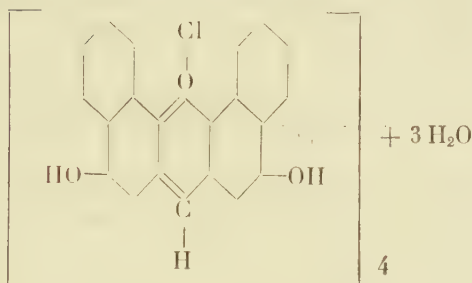


Le dérivé acétylé a été obtenu en dissolvant dans 20 centimètres cubes d'anhydride acétique 1 gramme de chlorure et 1 gramme d'acétate de soude anhydre. On chauffe au bain de sable dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux pendant une demi-heure et, après refroidissement, on détruit l'anhydride par de l'eau. Il

se précipite un corps rose pâle qui est le dérivé acétylé. On peut le recrystalliser dans le benzène ou dans l'acide acétique cristallisable.

Le corps fond à 266 degrés.

Forméine.



On mélange 9 grammes d'une solution concentrée de formaldéhyde avec 20 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable contenant 1 gramme d' α -naphtho-hydroquinone. On y ajoute 7-8 grammes d'HCl concentré qui précipite un corps violet grisâtre. La condensation se produit particulièrement bien. A côté des cristaux minuscules, on aperçoit des masses noires, qui sont probablement des produits de l' α -naphtho-hydroquinone décomposée. Le chlorure obtenu possède un degré de solubilité dans l'eau semblable à celui de l'acétéine.

Pour l'analyse, je l'oxydai par FeCl_3 , en solution alcoolique bouillant puisque le corps est peu soluble dans l'alcool à froid. On précipite par peu de HCl dilué et on cristallise dans l'alcool. En concentrant

la solution alcoolique, j'obtins des cristaux violet rouge foncé.

La base est obtenue à partir du chlorure comme toujours, en ajoutant du bicarbonate de sodium au chlorure en suspension dans l'eau. Elle est violet bleuté foncé.

Le dérivé diacétylé est préparé en dissolvant le chlorure dans de l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium.

Dosage de carbone et hydrogène.



gr. 0,1339 sub. fournirent :

gr. 0,3405 CO_2 .

gr. 0,0561 H_2O .

Sans mol. H_2O .

Calculé	Trouvé
C = 72,351 o/o	C = 69,35 o/o
H = 3,73 o/o	H = 4,46 o/o

Avec 1/2 mol. H_2O .

Calculé	Trouvé
C = 70,52 o/o	Id.
H = 3,91 o/o	Id.

Avec 3/4 mol. H_2O :

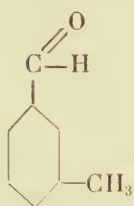
Calculé	Trouvé
C = 68,796 o/o	Id.
H = 4,00 o/o	Id.

Avec 1 mol. H_2O :

Calculé	Trouvé
C = 68,796 o/o	Id.
H = 4,09	Id.

D'après les chiffres d'analyse, le chlorure contient dans ce cas 3 4 de molécule de H_2O de cristallisation.

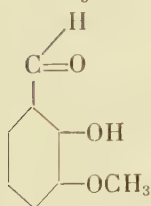
J'ai encore condensé l' α -naphthohydroquinone en petites quantités avec d'autres aldéhydes en solution dans l'acide acétique cristallisable en présence de quelques gouttes d'HCl concentré. Ce ne furent que des essais en éprouvette, mais qui pourraient très bien s'effectuer en grand.



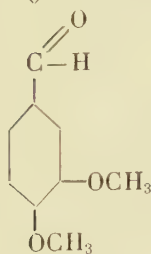
Avec la méta-toluyal-déhyde, j'obtins des cristaux rouge brun.



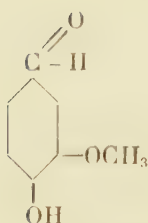
Avec l'aldéhyde-anisique, des cristaux carminés.



Avec l'aldéhyde ortho-méthoxy-salicylique, des cristaux rouge brun.



Avec l'aldéhyde vératrique, des cristaux carminés.



Avec la vanilline, des cristaux carminés.

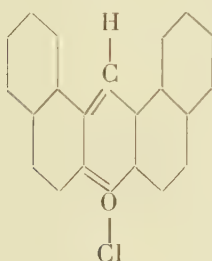
Les produits obtenus étaient insolubles dans l'eau et les acides minéraux dilués. En additionnant de l'ammoniaque diluée à une solution alcoolique du colorant, j'observai des changements de coloration de bleu en incolore.

IV

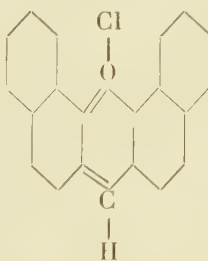
APPENDICE

Les produits décrits dans ce travail sont les dérivés hydroxylés, et pour la phtaléine à la fois hydroxylés et carboxylés d'un isomère du dinaphto-pyranol de Fosse. On peut, par conséquent, aussi se servir d'une nomenclature se rattachant à celle employée par ce savant. Ainsi le chlorure d' α -naphtohydroquinone-benzéine pourrait aussi être appelé *chlorure de dioxy-dinaphto-isophényl-pyranol*, ce qui est bien plus compliqué. En outre, la nomenclature que j'ai employée a l'avantage de rappeler la genèse des corps décrits.

Pyranol de Fosse



Isopyranol



Substance-mère des
corps décrits dans le
présent mémoire

CONCLUSIONS

I. — J'ai trouvé, par condensation de 2 molécules d' α -naphtohydroquinone avec 1 molécule d'anhydride phtalique en présence des sels d'étain, la phtaléine de l' α -naphtohydroquinone. Ce corps présente des analogies avec la naphtafluorescéine et l'hydroquinone-phtaléine.

a) J'ai aussi étudié son sel diacétylé.

II. — J'ai trouvé deux méthodes pour préparer le chlorhydrate d' α -naphtohydroquinone-benzéine par condensation :

1° Du trichlorure de benzyle en présence de chlorure stannique ;

2° De la benzaldéhyde en présence d'acide acétique cristallisable, avec l' α -naphtohydroquinone. Le corps est un colorant qui teint la soie en rose.

a) J'ai étudié et préparé :

1° Le dérivé diacétylé ;

2° La base ;

3° Le chloroplatinate.

III. — Par condensation de paratoluyldaldéhyde avec l' α -naphtohydroquinone en présence d'acide acétique cristallisable et quelques gouttes d'acide chlorhydrique, j'ai trouvé le chlorure de paratoluylnaphtohydroquinone-benzéine. Ce colorant teint la soie en rose bleuté.

J'ai étudié et préparé :

- a) Le dérivé diacétylé ;
- b) La base ;
- c) Le chloroplatinate

IV. — J'ai trouvé trois dérivés nitrés par condensation :

A. — De l'ortho-nitro-benzaldéhyde ;

B. — De la méta-nitro-benzaldéhyde ;

C. — De la para-nitro-benzaldéhyde,

avec l' α -naphtohydroquinone, qui sont des colorants teignant la soie en bain de savon coupé.

A. — En carmin tirant sur le jaune ;

B. — En teinte rouge bleuté ;

C. — En teinte rose bleuté.

J'ai préparé et étudié :

- a) Les trois bases ;
- b) Les chloroplatinates de l'ortho et de para.

V. — J'ai trouvé le chlorhydrate de paraamidonaphtohydroquinone-benzéine. C'est un colorant qui teint la soie en bain de savon coupé en violet carmin. J'ai préparé la base.

VI. — Par condensation de la para-diméthyl-amidobenzaldéhyde avec 2 molécules d' α -naphtohydro-

quinone, j'ai trouvé le chlorure de para-diméthyl-amido-naphtohydroquinone-benzéine. Ce corps est fortement basique. Il teint la soie en gris bleu violacé.

J'ai préparé et étudié :

- a) Le dérivé diacétylé ;
- b) La base ;
- c) Le chloroplatinate.

VII. — J'ai préparé le chlorure de para-oxy-naphtohydroquinone-benzéine. Ce corps possède une coloration forte ; il teint la soie en rouge carmin. J'ai préparé la base.

VIII. — Par condensation :

- 1° De l'aldéhyde acétique ;
- 2° De la formaldéhyde,

avec la naphtohydroquinone, j'ai trouvé des corps qui sont isomères avec les sels pyranol trouvés par Fosse. Je les ai appelés :

- 1° Acétéine ;
- 2° Forméine ou dioxy-dinaphto-iso-pyranol.

Ils sont de très faibles colorants et presque insolubles dans les différents dissolvants.

J'ai préparé et étudié :

- a) Les bases ;
- b) Les dérivés diacétylés.

IX. — Tous ces dérivés diacétylés sont colorés, ainsi que les bases. Il me fut impossible d'obtenir des bases incolores.

X. — J'ai encore effectué avec l' α -naphtohydroquinone les condensations suivantes qui m'ont donné des corps cristallisés :

- a) La méta-toluyal-déhyde ;
 - b) L'al-déhyde anisique ;
 - c) L'al-déhyde ortho-métoxy-salicylique ;
 - d) L'al-déhyde veratrique ;
 - e) La vanilline.
-

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Procédés actuels de charge des soies.

Lu et accepté :

Les Membres du Jury,

LÉO VIGNON,

F. COUTURIER,

L. MEUNIER.

Vu et approuvé :

Le Doyen

de la Faculté des Sciences,

C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 10 Décembre 1910.

Le Recteur, Président du Conseil de l'Université,

P. JOUBIN.

